

N° D'ORDRE

1283

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

PAR MARTIAL-FÉLIX TABOURY

Préparateur à l'Université de Poitiers

Professeur-suppléant à l'École de Médecine et de Pharmacie de Poitiers

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES COMPOSÉS SULFURÉS ET SÉLÉNIÉS
DANS LA SÉRIE AROMATIQUE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 14 Mars 1907 devant la Commission d'examen

MM. HALLER, *Président*.

BOUVEAULT, {
LEDUC, { *Examineurs.*

LIMOGES

IMPRIMERIE COMMERCIALE PERRETTE

7, Cours Jourdan, 7

1907

N° D'ORDRE

1283

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR MARTIAL-FÉLIX TABOURY

Préparateur à l'Université de Poitiers

Professeur-suppléant à l'École de Médecine et de Pharmacie de Poitiers

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES COMPOSÉS SULFURÉS ET SÉLÉNIÉS
DANS LA SÉRIE AROMATIQUE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le *17 Janvier 08* devant la Commission d'examen



MM. HALLER, *Président.*

BOUVEAULT, { *Examineurs.*
LEDUC, }

LIMOGES

IMPRIMERIE COMMERCIALE PERRETTE

7, Cours Jourdan, 7

1907

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

—*—

MM.

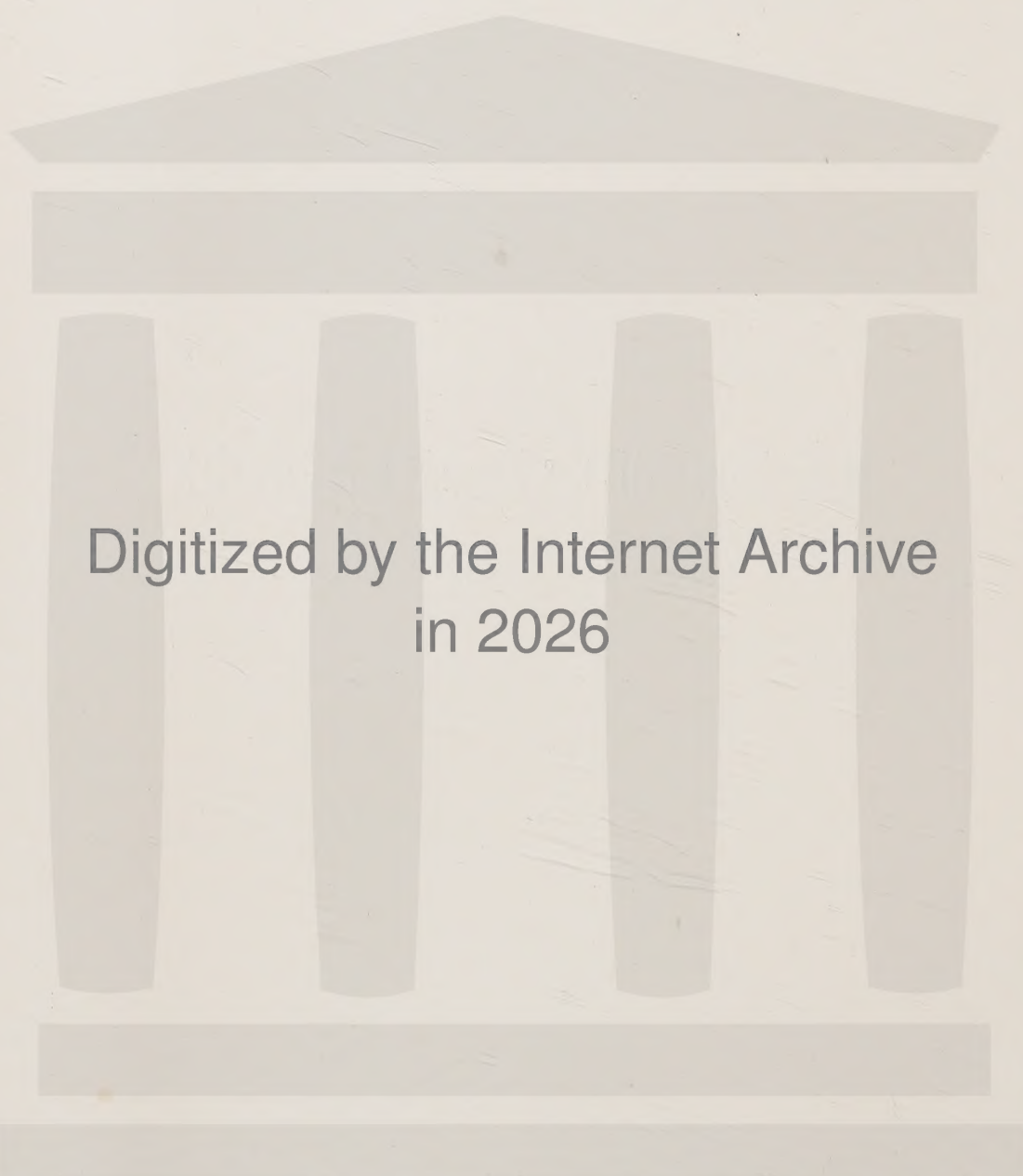
<i>Doyen</i>	P. APPELL, <i>Professeur</i>	Mécanique rationnelle.
<i>Doyen honoraire</i>	G. DARBOUX —	Géométrie supérieure.
<i>Professeurs honoraires.</i> }	L. TROOST.	
	CH. WOLF.	
	J. RIBAN.	
<i>Professeurs</i>	LIPPMANN	Physique.
	BOUTY	Physique.
	BOUSSINESQ	Physique mathém. et calcul des probabilités
	PICARD	Analyse supérieure et algèbre supérieure.
	H. POINCARÉ	Astronomie math. et mécanique céleste.
	Y. DELAGE	Zoologie, anatomie, physiologie comparée.
	G. BONNIER	Botanique.
	DASTRE	Physiologie.
	DTTE	Chimie.
	GIARD	Zoologie, Évolution des êtres organisés.
	KENIGS	Mécanique physique et expérimentale.
	VÉLAIN	Géographie physique.
	GOURSAT	Calcul différentiel et calcul intégral.
	CHATIN	Histologie.
	PELLAT	Physique.
	HALLER	Chimie organique.
	JOANNIS	Chimie (Enseignement P. C. N.).
	JANET	Physique — —
	WALLERANT	Minéralogie.
	ANDOYER	Astronomie physique.
	PAINLEVÉ	Mathématiques générales.
	HAUG	Géologie.
	TANNERY	Calcul différentiel et calcul intégral.
	RAFFY	Application de l'analyse à la géométrie.
	HOUSSAY	Zoologie.
	H. LE CHATELIER	Chimie.
	N	Zoologie, anatomie, physiologie comparée.
	N	Chimie biologique.
	N	Physique générale.
<i>Professeurs-adjoints</i> ...	PUISEUX	Mécanique et astronomie.
	LEDUC	Physique.
	HADAMARD	Calcul différentiel et calcul intégral.
	MATRUCHOT	Botanique.
	MICHEL	Minéralogie.
	DAGUILLON	Botanique.
	BOUVEAULT	Chimie organique.
	BOREL	Théorie des fonctions.
	G. PRUVOT	Anatomie comparée.
<i>Secrétaire</i>	CAULLERY	Zoologie (Évolution des êtres organisés).
	A. GUILLET.	

A

MM. LÉON ROUX & FERNAND BODROUX

PROFESSEURS A L'UNIVERSITÉ DE POITIERS

*Hommage respectueux
de profonde reconnaissance*



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547114_0020

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE
DES
COMPOSÉS SULFURÉS ET SÉLÉNIÉS
DANS LA SÉRIE AROMATIQUE

INTRODUCTION

Dans le mémoire qu'il a consacré aux composés séléniés de la série aromatique, premier travail d'ensemble sur cette question, M. Chabrié (1), pour classer les différents produits obtenus au cours de ses recherches, les a considérés comme dérivant d'un corps hypothétique dans lequel les deux ou les quatre valences du sélénium seraient saturées par deux ou quatre groupes monovalents.

Cette manière de voir, très simple, permet, en donnant aux composés séléniés une terminaison analogue à celle des composés sulfurés ayant même constitution moléculaire, de grouper ces deux séries de corps en un certain nombre de classes qui se correspondent.

Le soufre et le sélénium bivalents nous fournissent une première classe qui comprend :

1^{re} Classe

Thiophénols ou thiols et sulfures. Sélénophénols ou sélénols et séléniures

dont les formules générales peuvent être représentées de la façon suivante :

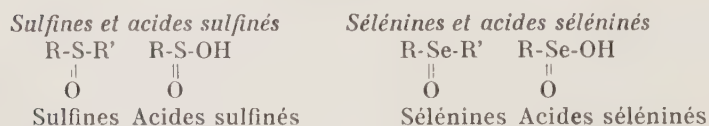
R-S-H	R-S-R'	R-Se-H	R-Se-R'
Thiols	Sulfures	Sélénols	Séléniures

(1) C. Chabrié. — Thèse, Paris, avril 1889.

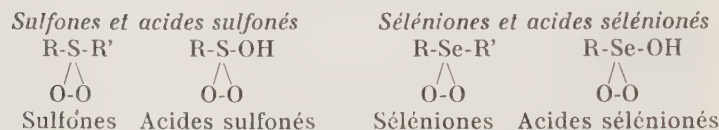
Nous supposons évidemment, que R est un radical monovalent dont la valence libre provient du noyau.

Dérivant du soufre et du sélénium tétravalents nous avons deux groupes de composés qui formeront les 2^e et 3^e classes.

2^e Classe

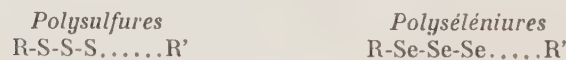


3^e Classe



Le soufre et le sélénium possédant la propriété de s'accumuler dans les molécules organiques, les composés qui prennent ainsi naissance forment une 4^e classe.

4^e Classe



dont les représentants les plus importants sont les



En résumé, les composés aromatiques sulfurés et sélénisés peuvent être rangés en quatre classes qui se correspondent :

- | | |
|---|--------------------------------|
| 1 ^o Thiols et sulfures. | Sélénols et séléniures. |
| 2 ^o Sulfines et acides sulfinés. | Sélénines et acides séléninés. |

- 3^o Sulfones et acides sulfonés. Séléniones et acides sélénionés.
4^o Polysulfures. Polysélénieux.

Dans le présent travail deux des groupes précédents vont nous occuper : le premier et le quatrième, et, dans ce dernier, nous étudierons seulement les composés qui renferment dans leurs molécules deux atomes de l'élément fondamental.

Mais avant d'exposer les résultats de mes recherches, je vais brièvement indiquer les méthodes employées, pour préparer ces composés aromatiques sulfurés et sélénisés, par les savants qui les ont étudiés.

COMPOSÉS SULFURÉS

Thiols. — R-SH.

On peut diviser les méthodes de préparation des thiols en trois groupes :

1° *Transformation des composés organiques déjà sulfurés en thiols au moyen de différents réactifs.*

2° *Fixation du soufre sur le noyau cyclique au moyen de composés sulfurés.*

3° *Fixation directe du soufre sur le noyau cyclique.*

1^{er} Groupe. — Les composés sulfurés auxquels les différents auteurs se sont adressés sont au nombre de deux :

a) *Acides sulfoniques et acides sulfiniques ou leurs dérivés.*

b) *Disulfures.*

a). — Voigt (1) prépare les thiols par la réduction au moyen de l'hydrogène naissant (zinc et acide sulfurique) des chlorures d'acides sulfoniques.



Plus tard Marker (2) généralise la méthode et l'applique aux dérivés sulfonés dans la chaîne.

(1) Voigt. — Liebig's Annalen der Chemie, t. 119, p. 142.

(2) Marker. — Liebig's Annalen der Chemie, t. 136, p. 79.

Otto (1) dans les mêmes conditions s'adresse aux acides sulfonés des hydrocarbures aromatiques halogénés dans le noyau.

Cette même méthode a été employée par Jaworsky (2) pour préparer le parathiocrésol ; par Schertel (3), puis, plus tard, par Krafft et Schönherr (4), pour l'obtention du thionaphtol.

Entre temps, Schiller et Otto (5) au lieu de s'adresser aux chlorures d'acides sulfoniques réduisent directement les acides sulfiniques :



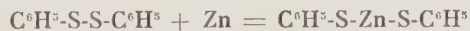
tandis que Otto (6) réduit les sels de sodium de ces acides.

6). — La réduction par l'hydrogène naissant des disulfures a fourni à divers auteurs les thiols :



Comme agent d'hydrogénation, les uns emploient le zinc et l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique ; d'autres emploient le sodium.

Otto (7) fait agir le zinc sur les disulfures, et le composé, traité par l'acide chlorhydrique, fournit les thiols à la distillation.



(1) Otto. — Liebig's Annalen der Chemie, t. 443, p. 409.

(2) Jaworsky. — Zeitschrift für Chemie, année 1865, p. 222.

(3) Schertel. — Liebig's Annalen der Chemie, t. 432, p. 915.

(4) Krafft et Schönherr. — Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, t. 22, p. 822.

(5) Schiller et Otto. — Idem, t. 9, p. 1584.

(6) Otto. — Idem, t. 40, p. 939.

(7) Otto. — Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, t. 40, p. 940.

Otto et Rœsing (1) distillent le disulfure avec de la potasse. Dans ces conditions, il se forme, en même temps que le sel de potassium du thiol, celui du dérivé sulfiné :



2^e Groupe. — *Fixation du soufre sur le noyau cyclique au moyen de composés sulfurés.*

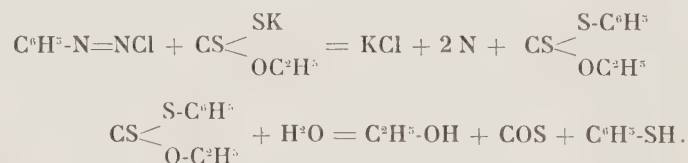
Kékulé et Szuch (2) ont remplacé l'oxygène phénolique par le soufre dans le phénol, au moyen du sulfure de phosphore.

Schmidt (3) attaque directement le benzène par le chlorure de soufre.

Mais la méthode la plus importante dans ce groupe est celle qui est indiquée par Leuckart (4).

Il fait agir un sel diazoïque sur un éther xanthique.

La décomposition par les alcalis du produit obtenu fournit les thiols :



Lustig (5) fait agir le xanthate de potassium, obtenu par l'action de la potasse à chaud sur le sulfure de carbone, sur les diazoïques.

(1) Otto et Rœsing. — *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. 20, p. 489.

(2) Kékulé et Szuch. — *Zeitschrift für Chemie* (1867), t. 3, p. 493.

(3) Schmidt. — *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* (1878), t. 11, p. 1173.

(4) Leuckart. — *Journal für praktische Chemie* (2), t. 41, p. 479-214.

(5) Lustig. — *Gazzetta chimica italiana*, t. 21, p. 213.

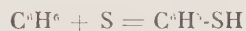
Stadler (1) distille le sel de sodium d'un dérivé sulfoné avec du sulfure acide de potassium :



3^e Groupe. — *Fixation directe du soufre sur le noyau cyclique.*

Peu d'essais ont été faits dans cette voie.

MM. Friedel et Crafts (2) ont obtenu le thiophénol par l'action directe du soufre sur le benzène en présence de chlorure d'aluminium :

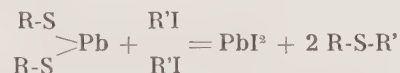


Dans cette opération il se formait en même temps du sulfure de phényle.

En chauffant en vase clos du mercure phényle et du soufre, Dreher et Otto (3), outre du carbone, du mercure et du sulfure de phényle obtinrent du thiophénol.

Sulfures. — R-S-R'

En chauffant les sels de plomb des thiols avec des iodures alcooliques à 100°, Obermeyer (4) puis Otto (5) ont obtenu des sulfures mixtes :



Bourgeois (6) applique la même méthode à la préparation des sulfures où les deux radicaux R et R' sont cycliques.

(1) Stadler. — Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, t. 17, p. 2075.

(2) Friedel et Crafts. — Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. LXXXVI, p. 884.

(3) Dreher et Otto. — Zeitschrift für Chemie, t. 6, p. 9.

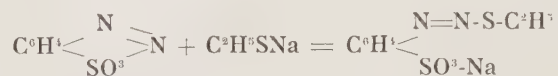
(4) Obermeyer. — Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, t. 20, p. 2926.

(5) Otto. — Idem, t. 43, p. 1477.

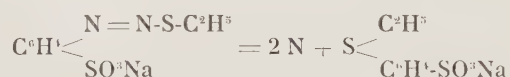
(6) Bourgeois. — Idem, t. 24, p. 2264.

Stadler (1) puis Ziegler (2) s'adressent aux dérivés diazoïques.

Stadler fait agir l'acide diazobenzène sulfonique sur l'éthylmercaptan en présence de soude :

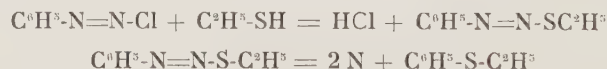


Le produit formé fournit à l'ébullition par perte d'azote le thioéthylbenzène sulfonate de sodium :



qui donne à la distillation le sulfure de méthyle et de phényle.

Stadler puis Ziegler font agir l'éthylmercaptan sur le chlorure de diazobenzène :



Krafft et Vorster (3) réduisent les sulfones par le soufre :



La méthode de Kékulé (4) pour la préparation des thiols (P^2S^5 et phénol) fournit en même temps du sulfure.

(1) Stadler. — Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, t. 47, p. 2075.

(2) Ziegler. — idem, f. 33, p. 2469.

(3) Krafft et Worster. — idem, t. 26, p. 2813.

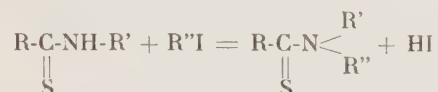
(4) Kékulé. — Loc. cit.

Ce même auteur (1) obtient aussi les sulfures par la distillation des sels de plomb des thiols.

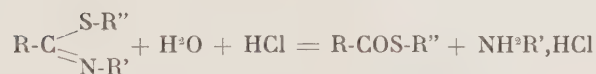
Dreher et Otto (4) en faisant agir le soufre sur le mercure phényle obtinrent, outre le thiophénol, du sulfure de phényle.

Ethers-Sels. — R'-CO-S-R

Les éthers-sels ont été obtenus par Wallach et Bleibtreu (3) en faisant réagir les iodures alcooliques sur les thianilides et en décomposant le produit obtenu par un acide :



Par une transposition moléculaire $\text{R}-\underset{\text{S}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{N} \begin{smallmatrix} \text{R}' \\ \diagup \\ \text{R}'' \end{smallmatrix}$ devient



Mickler (4) fait agir directement les chlorures d'acides sur les thiols.

Disulfures. — R-S-S-R

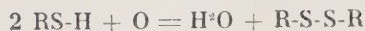
Les disulfures s'obtiennent facilement par oxydation des thiols.

(1) Kékulé. — Loc., cit.

(2) Dreher et Otto. — Loc. cit.

(3) Wallach et Bleibtreu. — Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, t. 42 p. 4061.

(4) Mickler. — idem, t. 7, p. 4312.



Vogt (1) emploie l'acide nitrique ;

Kékulé (2) l'acide chromique ;

Hübner et Alsberg (3) l'iode ;

Otto et Røsing (4) le brome ;

Hübner et Alsberg (5) laissent le thiol s'oxyder à l'air.

Outre l'oxydation des thiols pour la préparation des disulfures, d'autres procédés ont été employés :

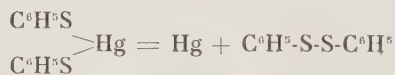
Krafft et Vorster (6) chauffent le sulfure de phényle avec du soufre :



Otto (7) fait agir le sulfochlorure de benzène sur le thiophénate de potassium ;

Stenhouse (8) l'acide sulfurique sur le thiol ;

Dreher et Otto (9) soumettent à la distillation sèche les sels de mercure des thiols :



(1) Vogt. — Liebig's Annalen, t. 119, p. 148.

(2) Kékulé. — loc. cit.

(3) Hübner et Alsberg. — Liebig's Annalen, t. 156, p. 330.

(4) Otto et Røsing. — Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, t. 19, p. 3132.

(5) Hübner et Alsberg. — loc. cit.

(6) Krafft et Verster. — Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, t. 26, p. 2815.

(7) Otto. — Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, t. 21, p. 713.

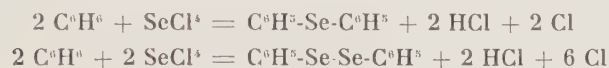
(8) Stenhouse. — Liebig's Annalen, t. 149, p. 250.

(9) Dreher et Otto. — t. 154, p. 178.

COMPOSÉS SÉLÉNIÉS

Les composés sélénisés correspondant aux composés sulfurés que je viens de décrire, ont été relativement peu étudiés. Aussi vais-je indiquer dans un seul paragraphe, les procédés de synthèse qui ont été employés.

Le tétrachlorure de sélénium réagissant sur le benzène, en présence du chlorure d'aluminium a fourni à M. Chabrié (1) du sélénure de phényle et du disélénure de phényle :



Krafft et Vorster (2) en traitant la diphenylsulfone par le sélénium, ont obtenu le sélénure de phényle ainsi que le disélénure :



Ces mêmes auteurs, par réduction du disélénure de phényle au moyen de l'hydrogène naissant, ont obtenu le sélénophénol :



Krafft et Lyons (3) ont montré que le sélénium réagit à

(1) Chabrié. — thèse, Paris 1899.

(2) Krafft et Vorster. — Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, t. 26, p. 2843.

(3) Krafft et Lyons. — Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, t. 27, p. 4761.

chaud sur le mercure phényle pour donner du sélénure de phényle :



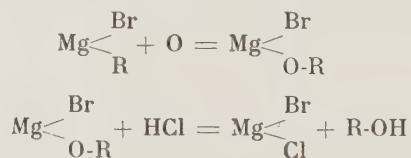
Kunckell (1) en faisant agir le chlorure de sélényle sur les éthers-oxydes des phénols obtient des sélénures à fonction éther-oxyde.

En résumé, on voit que l'action directe du soufre ou du sélénium sur les composés cycliques, a fourni peu de résultats.

MM. Friedel et Crafts, après avoir préparé de petites quantités de phénol par l'action de l'oxygène sur le benzène en présence du chlorure d'aluminium, généralisèrent cette méthode. Le soufre leur donna du thiophénol et du disulfure de phényle (2) ; mais contre toute attente, le sélénium ne fournit, dans les mêmes conditions, aucun résultat à M. Chabrié (3).

Tel était l'état de la question lorsque la découverte par M. Grignard des combinaisons organomagnésiennes mixtes vint ouvrir à la chimie une voie synthétique nouvelle.

Ces réactifs fixent facilement l'oxygène, et la décomposition par l'acide chlorhydrique étendu des complexes formés ayant fourni à M. Bodroux (4) des phénols :



(1) Kunckell. — *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. 28, p. 609.

(2) Friedel et Crafts. — *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. 86, p. 884.

(3) Chabrié. — *Loc. cit.*

(4) F. Bodroux. — *Compte Rendus de l'Académie des Sciences*, t. 136, p. 158.

on était en droit d'espérer que cette réaction pourrait être généralisée et appliquée avec succès au soufre et au sélénium.

Sur les conseils de mes maîtres, M. Roux et M. Bodroux, j'ai entrepris cette étude.

Qu'il me soit permis, en leur dédiant ce travail, de les remercier des nombreux conseils et des encouragements qu'ils n'ont cessé de me prodiguer pendant ces recherches. Je les prie d'agréer l'expression de ma vive gratitude.

Je remercie également M. le Doyen Garbe et M. Turpain, professeurs à l'Université, qui m'ont accueilli avec la plus grande bienveillance dans leur laboratoire et ne m'ont pas ménagé leurs précieux avis.

Dans le présent travail j'exposerai les recherches que j'ai effectuées sur ce sujet, pendant quatre années, au Laboratoire de chimie de la Faculté des Sciences de Poitiers.

Je dois, toutefois, rappeler que MM. Wuyts et Cosyns ont fait paraître sur un sujet analogue, en 1903, un court mémoire dans le Bulletin de la Société Chimique de Paris (1), mais quelques semaines auparavant, j'avais exposé dans une réunion de cette même Société, les résultats fournis par mes recherches. Dans ces conditions, ces savants ne continuèrent pas le travail qu'ils avaient commencé.

(1) Wuyts et Cosyns. — Bulletin de la Société chimique de Paris, 3^e série, t. 29, p. 689.

DIVISION DU PRÉSENT TRAVAIL

Je diviserai le travail en 8 chapitres :

Le *premier* comprendra la formation des complexes sulfurés par l'action du soufre sur les combinaisons organomagnésiennes mixtes de M. Grignard.

Les *deuxième*, *troisième* et *quatrième* seront relatifs à l'étude de l'action sur ces complexes, des acides étendus, des chlorures d'acides et des chlorures, bromures ou iodures alcooliques.

Le *cinquième* étudiera l'action du sélénium sur les combinaisons organomagnésiennes et l'action des acides étendus sur les complexes formés.

L'action des chlorures d'acides et des chlorures, bromures ou iodures alcooliques sur ces mêmes complexes séléniés fera l'objet du *sixième chapitre*.

Le *septième* renfermera l'étude de l'action de certains réactifs sur quelques produits obtenus au cours de ce travail :

Action de l'eau oxygénée et de l'eau de brome sur les thiols et les sélénols ;

Action oxydante et réductrice du courant électrique sur le thiophénol et le disulfure de phényle ;

Action du brome en présence du bromure d'aluminium sur le thiophénol, le disulfure de phényle.

Dans le *huitième* chapitre, j'indiquerai les procédés analytiques dont j'ai fait usage.

DÉRIVÉS SULFURÉS

CHAPITRE PREMIER

Action du Soufre sur les combinaisons organomagnésiennes

Si, après avoir préparé une solution étherée d'une combinaison organomagnésienne mixte d'après la méthode qu'indique M. Grignard, en faisant agir sur le magnésium un dérivé halogéné d'un hydrocarbure aromatique en solution dans l'éther, on projette du soufre pulvérisé, par petites portions, dans le liquide, une réaction énergique se manifeste très rapidement. Chaque addition du métalloïde détermine une effervescence ; la masse s'échauffe et une portion de l'éther est vaporisée.

Pendant cette opération, on remarque, dans un certain nombre de cas, que le liquide blanchit, puis, à mesure que la fin de la réaction s'avance, il s'épaissit et souvent se prend en masse.

Avec le même organomagnésien, il m'est arrivé aussi d'obtenir, tantôt des solutions limpides, tantôt des liquides pâteux, tantôt un produit presque solide. J'ai, cependant, opéré toujours dans des conditions qui m'ont paru identiques, et, selon toute apparence, ces différences de résultats doivent provenir de la disparition d'une certaine quantité d'éther qui n'a pu être condensée par le réfrigérant, durant les réac-

tions. Je dois ajouter que ces divers produits, traités par l'eau acidulée, m'ont fourni les mêmes dérivés.

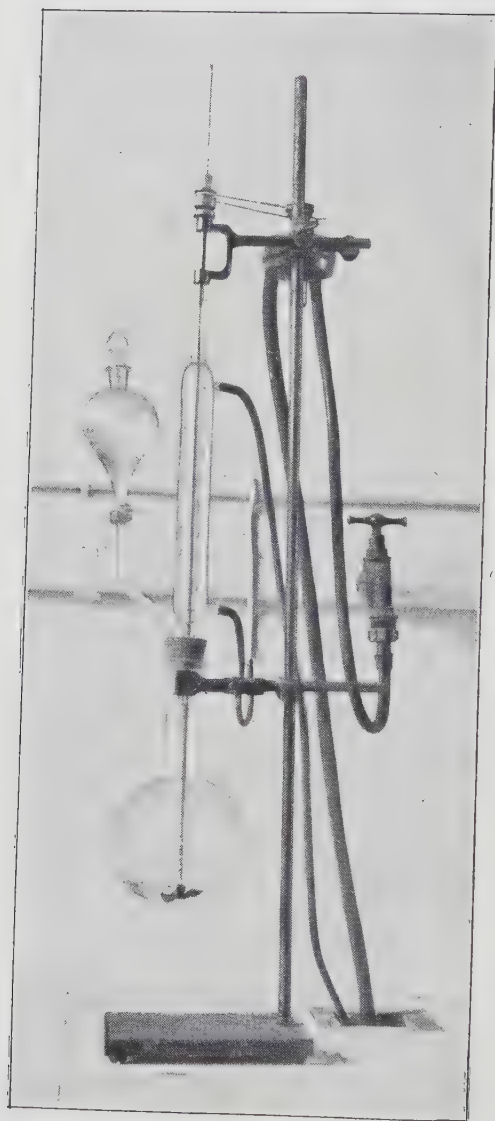
Le mode opératoire que j'ai employé est le suivant :

Préparation des complexes sulfurés. — Mode opératoire

Lorsqu'on prépare un organomagnésien d'après la méthode qu'indique M. Grignard, en opérant avec les dérivés halogénés dans le noyau des hydrocarbures aromatiques, la réaction s'amorce, en général, très difficilement, même lorsque l'opération se fait dans des appareils et avec des produits bien secs. C'est ainsi qu'avec le monobromonaphtalène α , il m'a fallu chauffer le mélange d'hydrocarbure halogéné, d'éther et de magnésium, pendant 1 h. 45 avant que commençât la réaction. Elle a lieu immédiatement par addition de 1^{cm}3 de brome.

Dans mes premières expériences, j'ai opéré ainsi qu'il suit :

Dans un ballon de 1 litre 1/2 de capacité fermé par un bouchon que traverse, 1° un entonnoir à brome, 2° un tube assez large relié à un réfrigérant à boules, on place le magnésium en tournure, puis on introduit une petite quantité de dérivé halogéné aromatique en solution étherée, et enfin 1^{cm}3 de brome. La liqueur brunit immédiatement, s'échauffe, puis au bout de quelques minutes, la coloration disparaît et la réaction continue d'une manière régulière. On achève alors d'introduire la solution étherée par petites portions, de façon à maintenir l'ébullition et on termine en chauffant au bain-marie pendant 1/2 heure. Lorsque le liquide est revenu à la température ordinaire, on ajoute peu à peu la quantité de soufre nécessaire. Chacune de ces additions provoque une ébullition énergique de l'éther, et on a soin chaque fois d'agiter le mélange pour permettre au précipité



blanc grisâtre qui se forme de se répartir uniformément dans la masse. La réaction est achevée en chauffant au bain-marie pendant 1/2 heure.

Cette manière d'agir oblige l'expérimentateur à ouvrir et à refermer fréquemment le ballon. Pour éviter ces manœuvres, j'ai constaté qu'il était préférable d'invertir les conditions de la réaction et de faire tomber l'organomagnésien, préparé à part, par petites portions, dans l'éther tenant du soufre en suspension. Le contact intime entre les différentes substances était assuré au moyen d'un agitateur à ailettes dont la tige se trouvait disposée suivant l'axe du réfrigérant placé verticalement. On terminait comme précédemment.

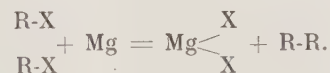
En conduisant les préparations comme je viens de l'indiquer, j'ai toujours remarqué que pour une molécule d'organomagnésien un atome de soufre entrait en combinaison. En effet, c'est à peine si en opérant avec ces proportions on retrouve à la fin de l'opération une petite quantité de soufre non employé. Il est facile de s'expliquer comment ce métalloïde n'est pas totalement utilisé :

La dissolution ne renferme jamais la quantité d'organomagnésien qu'elle doit contenir.

En effet :

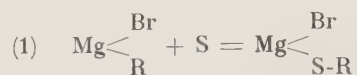
1° Malgré toutes les précautions prises, les appareils et les produits employés renferment souvent des traces d'humidité ;

2° A côté de la réaction normale, il y a toujours la réaction secondaire :



Pour ces deux raisons on a une perte en organomagnésien qui se traduit par une diminution du poids du soufre utilisé. Nous sommes donc fondés à admettre qu'un atome de

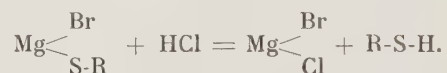
soufre réagit sur une molécule d'organomagnésien, et à exprimer la réaction par l'équation suivante :



équation qui nous permettra en outre d'expliquer très simplement la formation des thiols, des sulfures mixtes et des éthers-sels obtenus au cours de ces recherches.

*Réactions secondaires dans l'action du soufre
sur les organomagnésiens*

Si le soufre réagissait sur les organomagnésiens uniquement comme l'indique la formule (1), le complexe formé fournirait, après avoir été détruit par l'eau acidulée, uniquement un thiol soluble dans les alcalis :



Mais, dans ces conditions, on constate un dégagement quelquefois très abondant d'hydrogène sulfuré. De plus les bases ne dissolvent pas entièrement les composés formés.

Le résidu qu'elles laissent est constitué par :

1° — L'hydrocarbure RH provenant de la destruction par l'eau de l'organomagnésien qui n'a pas réagi sur le soufre.

2° — L'hydrocarbure R-R provenant d'une réaction secondaire lors de la préparation de l'organomagnésien ;

3° — Du sulfure R-S-R ;

4° — Du disulfure R-S-S-R.

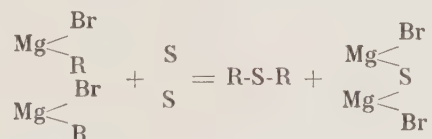
Dans toutes les opérations que j'ai faites, je n'ai pu arriver à caractériser les sulfures R-S-R. Cela doit provenir de la faible quantité de produit qui se forme en suivant la marche indiquée plus haut. Cependant, je tiens à signaler la formation de ces corps, quelques-uns d'entre eux ayant été décelés par MM. Wuyts et Cosyns (1).

Nous verrons, du reste, lors de l'étude des composés séléniés que dans certains cas il se forme des quantités notables de séléniures.

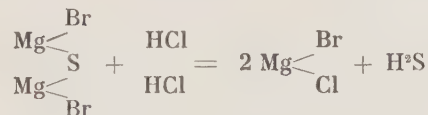
MM. Wuytz et Cosyns séparant leurs produits par distillation considèrent le sulfure obtenu comme un produit de destruction du disulfure.

On pourrait peut-être se rendre compte de la formation du sulfure de la façon suivante :

Sur deux molécules d'organomagnésien, deux atomes de soufre réagissent en donnant le sulfure et une combinaison magnésienne sulfurée :



Celle-ci, détruite par les acides, dégage de l'hydrogène sulfuré :



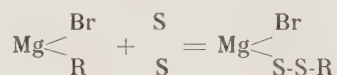
Cette manière d'envisager les faits permet d'expliquer de

(1) Wuyts et Cosyns. — Loc. cit.

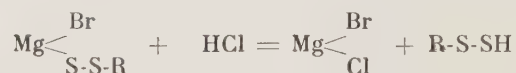
la même façon la formation de séléniure lors de l'action du sélénium sur les combinaisons organomagnésiennes. L'hypothèse de MM. Wuyts et Cosyns ne serait pas applicable dans ce cas. J'ai, en effet, été amené à séparer le séléniure du diséléniure en traitant leur mélange par l'hydrogène naissant qui a transformé le diséléniure en séléniol et laissé le séléniure intact. On ne peut donc admettre dans ce cas que ce dernier résulte d'une pyrogénéation.

Quant à la formation du disulfure, MM. Wuyts et Cosyns l'envisagent de la façon suivante :

Outre la formation régulière du complexe Br-Mg-S-R, ils admettent que deux atomes de soufre se fixent sur une molécule d'organomagnésien :



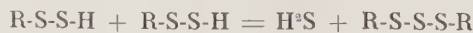
Le complexe formé, détruit par l'eau acidulée donne :



Le corps R-S-S-H très instable réagit sur le thiol obtenu par la réaction normale avec formation de disulfure et dégagement d'hydrogène sulfuré :

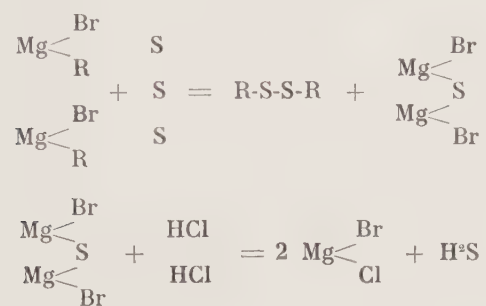


Ils admettent de même la formation d'un trisulfure R-S-S-S-R de la façon suivante :



L'explication paraît bien plus simple si l'on suppose que

trois atomes de soufre réagissent sur deux molécules d'organomagnésien. Outre le disulfure, il se forme une combinaison magnésienne sulfurée qui, détruite par les acides étendus, laisse dégager de l'hydrogène sulfuré :



CHAPITRE II

Action de l'eau acidulée sur les complexes sulfurés

En opérant comme je l'ai indiqué au chapitre précédent la destruction des complexes sulfurés par l'eau acidulée m'a fourni des *thiols* et des *disulfures*.

C'est l'étude des produits que j'ai obtenus avec les complexes sulfurés dérivant :

- a) Des hydrocarbures aromatiques monohalogénés dans le noyau ;
- b) Des hydrocarbures aromatiques dihalogénés dans le noyau ;
- c) Des composés à fonction éther-oxyde et monohalogénés dans le noyau,

qui fera l'objet de ce chapitre.

a) Produits obtenus à partir des hydrocarbures aromatiques monohalogénés dans le noyau.

HYDROCARBURES EMPLOYÉS	THIOLS OBTENUS	DISULFURES OBTENUS
Benzène monobromé C^6H^5Br	Thiophénol C^6H^5SH	$C^6H^5-S-S-C^6H^5$
Toluène bromé (1, 2) $C^6H^4(CH^3)_1Br_2$	Thiocrésol (1, 2) $C^6H^4(CH^3)_1SH_2$	»
Toluène bromé (1, 4) $C^6H^4(CH^3)_1Br_4$	Thiocrésol (1, 4) $C^6H^4(CH^3)_1SH_4$	$C^6H^4(CH^3)_1S_4(CH^3)_1C^6H^4$
Paraxylène monobromé $C^6H^3(CH^3)_4Br_2$	Thioxylénol (1,4,2) $C^6H^3(CH^3)_4SH_2$	$C^6H^3(CH^3)_4S_2(CH^3)_4C^6H^3$
Naphtalène monobromé α $C^{10}H^7Br$	Thionaphtol α $C^{10}H^7SH$	$C^{10}H^7-S-S-C^{10}H^7$
Parabromobiphényle $C^6H^5_1-C^6H^4_2-Br_4$	Parabiphénylthiol $C^6H^5_1-C^6H^4_2SH_4$	$C^6H^5_1-C^6H^4_2-S-S-C^6H^5_1-C^6H^4_2$

Thiophénol C^6H^5-SH

Le monobromobenzène employé dans ces opérations bouillait entre 155 et 156° sous la pression de 760^{mm}.

L'action du soufre sur l'organomagnésien correspondant m'a fourni tantôt une masse blanche pâteuse, tantôt une solution limpide. Dans ce dernier cas, alors que le liquide reste clair, les opérations ultérieures sont facilitées et l'on purifie plus aisément les produits obtenus. Lorsque l'action du soufre sur le phénylbromure de magnésium est terminée j'introduis par l'entonnoir à brome de l'eau acidulée dans l'appareil même où s'est effectuée l'opération. De l'hydrogène-

ne sulfuré se dégage alors en assez grande abondance et le liquide se sépare en deux couches. La partie supérieure contient en solution dans l'éther, outre le thiol, du disulfure de phényle, du benzène et du biphényle. La partie inférieure est constituée par une solution aqueuse d'acide et de sel de magnésium. Après avoir décanté la solution étherée je la lave rapidement à l'eau, je sépare le thiol par agitation avec une solution de potasse à 30 % d'où je le précipite ensuite par addition d'acide.

Le *thiophénol* ainsi obtenu est coloré en brun ; je le purifie par entraînement dans un courant de vapeur d'eau. Pour 1/2 molécule-gramme de monobromobenzène (783 gr.) employé, j'ai recueilli de 15 à 20 gr. de thiol qui passe tout entier à la distillation entre 168 et 170° sous la pression de 750^{mm}.

L'analyse m'a donné les résultats suivants :

		Matière	0 ^{gr} 3286
		H ² O	0 ^{gr} 1742
		CO ²	0 ^{gr} 7846
d'où :			
	trouvé %	Calculé pour C ⁶ H ⁵ -SH	
H	5,89	5,45	
C	65,11	65,45	

La solution alcoolique de thiophénol précipite les sels de plomb, d'argent et de mercure.

Le thiophénol se dissout à chaud dans l'acide sulfurique en le colorant d'abord en rouge, puis en bleu (1).

Il se transforme au contact de l'air en disulfure de phényle. Ces propriétés sont celles du thiophénol obtenu par plusieurs savants au moyen des diverses méthodes que j'ai rappelées précédemment.

(1) Baumann et Preusse. — Hoppe Seyler's Zeitschrift für physiologische chemie, t. 5, p. 321.

Produit accessoire de la réaction

Disulfure de phényle $\text{C}^6\text{H}_5\text{-S-S-C}^6\text{H}_5$

La solution étherée, précédemment obtenue, privée de thiophénol, est soumise à l'entraînement par la vapeur d'eau. L'éther chassé, on recueille de petites quantités de benzène provenant de la décomposition par l'eau de l'organomagnésien qui ne s'est pas combiné au soufre, ainsi qu'un peu de bromobenzène qui a échappé à la réaction. Il reste finalement dans le ballon où s'est effectuée la distillation un liquide qui ne tarde pas à se prendre en masse, par refroidissement.

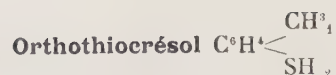
Par filtration à la trompe on sépare une petite quantité d'huile qui souille le produit solide. Celui-ci est dissous dans l'alcool chaud qui l'abandonne par refroidissement sous la forme de fines aiguilles blanches fusibles à 59-60°.

C'est le disulfure de phényle $\text{C}^6\text{H}_5\text{-S-S-C}^6\text{H}_5$ (1) ainsi que le montre l'analyse :

	I	II	III	
Matière	0gr3480	0gr3018	0gr3612	
H ² O	0gr1576	»		
CO ²	0gr8374	»		
SO ⁴ Ba	»	0gr6400	0gr7812	
d'où :				
trouvé %	I	II	III	calculé pour $\text{C}^6\text{H}_5\text{-S-S-C}^6\text{H}_5$
H	5.03	»	»	4.58
C	65.62	»	»	66.05
S	»	29.12	29.70	29.37

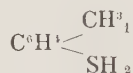
La méthode de séparation des divers produits qui se sont formés dans l'opération précédente (thiophénol, benzène, monobromobenzène, disulfure de phényle) est celle que j'ai appliquée d'une façon générale dans l'étude des corps qui vont suivre.

(1) Vogt. — Liebig's Annalen, t. 119 ; p. 148.



L'orthobromotoluène employé bouillait à 180-182° sous la pression de 755^{mm}.

Sur l'organomagnésien qu'il fournit, le soufre réagit facilement et l'on obtient à la fin de l'opération un liquide clair, légèrement coloré en jaune que l'on détruit par l'eau acidulée. Le thiocrésol dissous dans la potasse est ensuite précipité par un acide, puis entraîné par la vapeur d'eau. On obtient alors un liquide limpide, bouillant à 194-195°, sous la pression de 760^{mm}. C'est le point d'ébullition indiqué par Bourgeois (1) pour l'orthothiocrésol



L'analyse m'a fourni les résultats suivants :

		Matière	0 ^{gr} 2924
		H ² O	0 ^{gr} 1684
		CO ²	0 ^{gr} 7302
d'où :			
	trouvé %	calculé pour	CH ³ -C ⁶ H ⁴ -SH
H	6.39		6.29
C	68.10		67.74

Le rendement en thiol en opérant sur 1/2 molécule-gramme est de 20 %.

De même que le thiophénol, il donne avec l'acide sulfurique à chaud une coloration bleue.

(1) Bourgeois. — Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas. — T. 18, p. 447.

Produits accessoires de la réaction

L'entraînement par la vapeur d'eau de la solution étherée privée du thiol n'a séparé que de l'éther et un peu de toluène. J'ai tenté sans succès d'effectuer sous pression réduite la distillation du liquide qui restait dans le ballon.



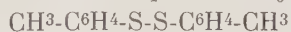
Sur l'organomagnésien dérivant du parabromotoluène (ce dernier fondait à 28-29°) le soufre réagit en donnant naissance à un liquide légèrement coloré qui est soumis aux mêmes traitements que ci-dessus. Par addition d'acide chlorhydrique, la potasse abandonne le parathiocrésol qu'elle a dissous. On le fait alors cristalliser dans un mélange d'eau et d'alcool et on obtient avec un rendement de 35 % de belles lamelles nacrées fusibles à 42-43° d'une odeur désagréable.

Analyse :

		Matière 0gr3012
		SO ⁴ Ba 0gr5602
d'où :		
	trouvé %	calculé pour CH ³ -C ⁶ H ⁴ -SH
S	25.54	25.80

Ce corps a une tension de vapeur appréciable à la température ordinaire, car deux grammes de cette substance abandonnés à l'air ont totalement disparu au bout de 24 heures.

Oxydé en solution potassique par l'eau oxygénée, il se transforme en disulfure de diparadicrésyle



fusible à 46°.

Ce thiol déjà préparé par plusieurs auteurs (1) donne en présence d'acide sulfurique concentré et chaud une coloration bleue.

Produits accessoires de la réaction

La solution étherée, séparée du thiol, abandonne par évaporation un liquide qui laisse déposer une petite quantité de cristaux blancs. Ceux-ci, après purification dans l'alcool, fondent à 121°.

L'analyse des éléments et le point de fusion assignent à ce produit la formule du diparabiacrésyle $\text{CH}_3\text{-C}^6\text{H}_4\text{-C}^6\text{H}_4\text{-CH}_3$.

Pour tenter de déceler la présence du sulfure de diparacrésyle $\text{CH}_3\text{-C}^6\text{H}_4\text{-S-C}^6\text{H}_4\text{-CH}_3$, dans le liquide qui a abandonné le diparabiacrésyle, je l'ai dissous dans l'éther et traité par l'hydrogène naissant ($\text{Zn} + \text{HCl}$) pendant 4 heures, de façon à transformer, en thiol facile à séparer, le disulfure de diparacrésyle qu'il contient.

Le thiol ainsi obtenu (10 gr.) a été caractérisé par son point de fusion.

Le résidu a été alors soumis à la distillation dans le vide. Dans ces conditions, après évaporation de l'éther, la température s'élève régulièrement, et il m'a été impossible de recueillir un produit défini.



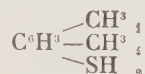
Pour préparer l'organomagnésien utilisé dans cette opéra-

(1) Jaworsky. — Zeitschrift für Chemie 1865, p. 222.

(2) Marker. — Liebig's Annalen, t. 136, p. 79

tion j'ai employé du paraxylène monobromé, obtenu en bromant le paraxylène en présence du chlorure d'aluminium. Après rectification, le dérivé halogéné bouillait entre 201 et 205° sous la pression de 760^{mm}.

Sur un 1/3 de molécule-gramme de l'organomagnésien correspondant, le soufre réagit d'une façon régulière en fournissant une solution limpide. Après les traitements habituels par l'eau acidulée, puis par la potasse, celle-ci abandonne, après neutralisation par l'acide chlorhydrique, 17 gr. d'un liquide qui est purifié par entraînement par la vapeur d'eau. Rectifié, il bout à 204-205° sous la pression de 760^{mm}. C'est le parathioxylénol de formule :



déjà préparé par Gattermann (1).

L'analyse m'a fourni les résultats suivants :

		Matière	0gr2812
		SO ⁴ Ba	0gr4792
d'où			
	trouvé %	calculé pour	$\text{C}^6\text{H}^3 \begin{array}{l} \nearrow (\text{CH}^3)_1 \\ = (\text{CH}^3)_4 \\ \searrow \text{SH}_2 \end{array}$
S	23.40		23.18

Produits accessoires de la réaction

Disulfure de paraxylyle $(\text{CH}^3)_2=\text{C}^6\text{H}^3-\text{S}-\text{S}-\text{C}^6\text{H}^3=(\text{CH}^3)_2$

La solution étherée, séparée du thiol, est soumise à l'entraînement à la vapeur d'eau. On ne recueille, outre l'éther, que de très faibles quantités de paraxylène. La portion qui

(1) Gattermann.— Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, t. 32, p. 1447.

n'a pas distillé est restée liquide par refroidissement. J'ai tenté sans succès de la distiller dans le vide.

Pour utiliser le disulfure qu'elle contient, je l'ai soumise, dans une autre opération, à la réduction par l'hydrogène naissant (Zn + HCl). Le thiol formé, oxydé par l'eau oxygénée, fournit le disulfure $(\text{CH}^3)_2=\text{C}^6\text{H}^3\text{-S-S-C}^6\text{H}^3=(\text{CH}^3)_2$ qu'une seule cristallisation dans l'alcool fournit à l'état de pureté. Il fond à 46-47°.

Analyse :

		Matière 0 ^{gr} 2920
		SO ⁴ Ba 0 ^{gr} 4996
d'où :		
	trouvé %	calculé pour $(\text{CH}^3)_2=\text{C}^6\text{H}^3\text{-S-S-C}^6\text{H}^3=(\text{CH}^3)_2$
S	23.49	23.35

Thionaphtol α $\text{C}^{10}\text{H}^7\text{-SH}$ α

Le monobromonaphtalène employé dans cette préparation bouillait à 279-280° sous la pression de 760^{mm}.

Le complexe sulfuré dérivant de l' α naphtylbromure de magnésium était formé tantôt par une masse blanche, tantôt par un liquide légèrement coloré en brun, insoluble dans l'éther. Dans les deux cas, les produits de destruction par les acides sont les mêmes. Après les traitements ordinaires, on précipite le thionaphtol α de sa solution potassique au moyen d'un acide. On obtient ainsi un liquide huileux qui bout à 285° sous la pression de 760^{mm}. Je l'ai identifié avec le thionaphtol α obtenu par Schertel (1) et d'autres savants en préparant son éther benzoïque par l'action du chlorure de benzoyle sur le thiol en présence de chlorure de zinc.

(1) Schertel.— Liebig's annalen der Chemie, t. 431, p. 91.

Par cristallisation dans l'alcool, le thiobenzoate d' α naphtyle se présente sous la forme de petites aiguilles blanches fusibles à 117-118° (1) et donnant à l'analyse les résultats suivants :

		Matière 0 ^{gr} 2758
		H ² O 0 ^{gr} 1210
		CO ² 0 ^{gr} 7798
d'où :		
	trouvé %	calculé pour C ¹⁰ H ⁷ -COS-C ¹⁰ H ⁷
H	4.87	4.54
C	77.06	77.27

Produit accessoire de la réaction

Disulfure d' α naphtyle C¹⁰H⁷-S-S-C¹⁰H⁷

On soumet la solution étherée, débarrassée du thiol, à l'entraînement à la vapeur d'eau qui sépare un peu de naphthalène. Le produit qui reste dans le ballon se solidifie par refroidissement. Il est purifié par cristallisation dans l'alcool et forme alors de petits prismes fusibles à 85-86°.

C'est le disulfure de naphtyle α C¹⁰H⁷-S-S-C¹⁰H⁷ déjà préparé par d'autres méthodes (2).

Analyse :

		Matière 0 ^{gr} 3352
		H ² O 0 ^{gr} 1540
		CO ² 0 ^{gr} 9265
d'où :		
	trouvé %	calculé pour C ¹⁰ H ⁷ -S-S-C ¹⁰ H ⁷
H	5.10	4.40
C	75.38	75.47

(1) Krafft et Schönherr.— Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, t. 22, p. 822.

(2) Schertel.— Liebig's annalen, t. 132. p. 94.

Parabiphénylthiol $C^6H^5-C^6H^4-SH$

Le parabromobiphényle utilisé a été obtenu par bromuration du biphényle en solution sulfocarbonique, méthode qui a été indiquée par Schultz (1) mais que j'ai légèrement modifiée en opérant en présence du chlorure d'aluminium. 180 gr. de biphényle sont dissous à chaud dans 250 gr. de sulfure de carbone. Dans la liqueur encore chaude, on introduit 20 gr. de brome, puis 20 gr. de Al^2Cl^6 . On maintient le dégagement d'acide bromhydrique régulier par addition de brome jusqu'à ce que l'on ait introduit la quantité nécessaire pour la formation du dérivé monobromé. Après lavage et distillation du produit, on recueille 65 gr. de p. bromobiphényle fusible à $86-87^\circ$.

Sur l'organomagnésien correspondant à ce dérivé halogéné, le soufre réagit avec peu d'énergie. Après traitement par l'eau acidulée, puis par la potasse, le thiol est précipité de la solution alcaline et purifié par distillation, en présence d'un courant de vapeur d'eau. Il cristallise dans l'alcool et fond à $111-112^\circ$.

C'est le parabiphénylthiol $C^6H^5-C^6H^4-SH$ déjà préparé différemment par Gabriel et Deutsch (2).

Les résultats de l'analyse sont les suivants :

		Matière 0 ^{gr} 2842
		SO ⁴ Ba 0 ^{gr} 3601
d'où :		
	trouvé %	calculé pour $C^6H^5-C^6H^4-SH$
S	17.39	17.20

(1) Schultz. — Liebig's annalen, t. 174, p. 207.

(2) Gabriel et Deutsch. — Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, t. 43, p. 386

Produit accessoire de la réaction *

Disulfure de p. biphényle $C^6H^5-C^6H^4-S-S-C^6H^4-C^6H^5$

Le liquide insoluble dans la potasse est évaporé dans un courant d'air pour chasser l'éther. Il reste un corps solide qui après avoir été essoré à la trompe, est dissous dans l'alcool. Après plusieurs cristallisations il se présente sous la forme d'un corps solide, blanc, fusible à 48-50°. C'est le point de fusion indiqué par Gabriel et Deutsch, pour le disulfure de p. biphényle $C^6H^5-C^6H^4-S-S-C^6H^4-C^6H^5$.

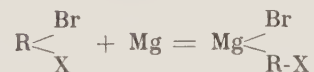
Du reste l'analyse donne les résultats suivants :

	Matière	0 ^{gr} 2922	
	SO ⁴ Ba	0 ^{gr} 3703	
d'où :			
	trouvé %	calculé pour $C^6H^5-C^6H^4-S-S-C^6H^4-C^6H^5$	
S	17.40	17.29	

Dans cette opération, les rendements tant en thiol qu'en disulfure sont faibles.

b) Produits obtenus à partir des hydrocarbures aromatiques dihalogénés dans le noyau

M. Bodroux a montré (1) que lorsqu'un hydrocarbure aromatique dibromé ou chlorobromé dans le noyau, dissous dans l'éther, est mis en présence de magnésium, un atome de brome réagit de la façon suivante :



X représentant du chlore ou du brome.

L'action du soufre sur ces composés organomagnésiens de-

(1) F. Bodroux. — Bulletin Société Chimique 3^e série. t. 31. p. 24.

vait me fournir des thiols et des disulfures chlorés ou bromés. C'est en effet, ce qui a lieu.

Le tableau suivant résume les résultats fournis par cette méthode :

HYDROCARBURE EMPLOYÉ	THIOL OBTENU	DISULFURE OBTENU
Paradibromobenzène $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{smallmatrix} \text{Br}_1 \\ \text{Br}_4 \end{smallmatrix}$	Parabromothiophénol $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{smallmatrix} \text{Br}_1 \\ \text{SH}_4 \end{smallmatrix}$	Diparabromodisulfure de phényle $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{smallmatrix} \text{Br}_1 & \text{Br}_4 \\ \text{S}_1 & - \text{S}_4 \end{smallmatrix} \text{C}^6\text{H}^4$
Parachlorobromobenzène $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{smallmatrix} \text{Cl}_1 \\ \text{Br}_4 \end{smallmatrix}$	Parachlorothiophénol $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{smallmatrix} \text{Cl}_1 \\ \text{SH}_4 \end{smallmatrix}$	Diparachlorodisulfure de phényle $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{smallmatrix} \text{Cl}_1 & \text{Cl}_4 \\ \text{S}_1 & - \text{S}_4 \end{smallmatrix} \text{C}^6\text{H}^4$
Dibromonaphtalène $\alpha_1 \alpha_2$ $\text{C}^{10}\text{H}^6 \begin{smallmatrix} \text{Br}\alpha_1 \\ \text{Br}\alpha_2 \end{smallmatrix}$	Bromothionaphtol $\alpha_1 \alpha_2$ $\text{C}^{10}\text{H}^6 \begin{smallmatrix} \text{Br} \alpha_1 \\ \text{SH} \alpha_2 \end{smallmatrix}$	Diparabromodisulfure de naphthyle $\text{C}^{10}\text{H}^6 \begin{smallmatrix} \text{Br}\alpha_1 & \alpha_1 \text{Br} \\ \text{S} \alpha_2 - \alpha_2 \text{S} \end{smallmatrix} \text{C}^{10}\text{H}^6$
Chlorobromonaphtalène $\alpha_1 \alpha_2$ $\text{C}^{10}\text{H}^6 \begin{smallmatrix} \text{Cl} \alpha_1 \\ \text{Br} \alpha_2 \end{smallmatrix}$	Chlorothionaphtol $\alpha_1 \alpha_2$ $\text{C}^{10}\text{H}^6 \begin{smallmatrix} \text{Cl} \alpha_1 \\ \text{SH} \alpha_2 \end{smallmatrix}$	Diparachlorodisulfure de naphthyle $\text{C}^{10}\text{H}^6 \begin{smallmatrix} \text{Cl} \alpha_1 & \alpha_1 \text{Cl} \\ \text{S} \alpha_2 - \alpha_2 \text{S} \end{smallmatrix} \text{C}^{10}\text{H}^6$



Le soufre réagit très vivement sur l'organomagnésien dérivé du paradibromobenzène et le complexe formé se prend rapidement en une masse blanche. Après les traitements ordinaires le thiol bromé est dissous dans la potasse. On le précipite de sa solution par l'acide chlorhydrique. Purifié

par cristallisation dans l'alcool le parabromothiophénol se présente sous la forme de paillettes blanches semblables à celles de la naphthaline, d'odeur très prononcée et fusibles à 70-71°.

Analyse :

	I	II
Matière	0gr3312	0gr3010
AgBr	0gr3290	0gr2980
d'où :		
trouvé %	I	II
Br	42,27	42,12
		calculé pour $\text{C}^6\text{H}^4\begin{smallmatrix} \text{Br} \\ \text{SH} \end{smallmatrix}$
		42,32

En opérant sur 1/2 molécule-gramme d'hydrocarbure dihalogéné, on obtient 32 gr. de parabromothiophénol (rendement 34 %).

Il est identique à celui que Hübner et Alsberg (1) ont obtenu par hydrogénation de $\text{C}^6\text{H}^4\text{Br-SO}^2\text{Cl}$.

Produit accessoire de la réaction

Diparabromodisulfure de phényle $\text{Br-C}^6\text{H}^4\text{-S-S-C}^6\text{H}^4\text{-Br}$

La portion insoluble dans la potasse est séparée de l'éther par évaporation. Soumise à l'entraînement par la vapeur d'eau, on la débarrasse d'un peu de dibromobenzène qui n'a pas réagi sur le magnésium et d'un peu de monobromobenzène. Le résidu est purifié par plusieurs cristallisations dans la ligroïne.

On recueille de cette façon, en opérant sur 1/2 molécule-gramme, 47 grammes de diparabromodisulfure de phényle (rendement 50 %), qui se présente en petites aiguilles inodores, légèrement colorées en jaune, fusibles à 93°.

(1) Hübner et Alsberg. — Liebig's Annalen t. 436 ; p. 327.

Analyse :

		Matière	0 ^{gr} 2798
		AgBr	0 ^{gr} 2782
d'où :			
	trouvé %	calculé pour	Br-C ⁶ H ⁵ -S-S-C ⁶ H ⁵ -Br
Br	42,30		42,55

Hübner et Alsberg (1) avaient obtenu le même corps par oxydation à l'air du thiol correspondant.

J'ai vérifié que la réduction par l'hydrogène naissant (Zn + HCl) le transforme en parabromothiophénol.



J'ai préparé le parachlorobromobenzène qui m'a servi dans ces opérations par la bromuration du chlorobenzène en présence de chlorure d'aluminium (point d'ébullition 196-198° sous la pression de 760 ^{mm}. Point de fusion 67-68°).

De même que dans le cas du paradibromobenzène, le soufre fournit avec l'organomagnésien du parachlorobromobenzène un complexe solide jaune clair. Le parachlorothiophénol que l'on retire, avec un rendement de 25 %, des produits de la réaction au moyen de la potasse, est soluble dans l'éther et dans l'alcool. Il cristallise dans ce dernier liquide en paillettes blanches, d'odeur forte et désagréable et fond à 54°.

Analyse :

		I	II	
	Matière	0 ^{gr} 3460	0 ^{gr} 3838	
	AgCl	0 ^{gr} 3420	0 ^{gr} 3790	
d'où :				
	trouvé %	I	II	calculé pour Cl-C ⁶ H ⁴ -SH
Cl		24,45	24,42	24,65

(1) Hübner et Alsberg. — Loc. cit.

Sa solution sulfurique, à chaud, prend une coloration violette. En solution alcoolique, il précipite les sels de plomb, d'argent et de mercure. Otto (1) l'avait obtenu par réduction de $\text{C}^6\text{H}^4\text{Cl-SO}_2\text{Cl}$.

Produit accessoire de la réaction

Diparachlorodisulfure de phényle $\text{Cl-C}^6\text{H}^4\text{-S-S-C}^6\text{H}^4\text{-Cl}$

Après séparation du thiol, la solution étherée est soumise à un entraînement prolongé (6 heures) par la vapeur d'eau. On sépare ainsi du chlorobenzène et du chlorobromobenzène. Il reste alors dans le ballon où s'est effectuée la distillation un corps solide, inodore, qui, soumis à plusieurs cristallisations dans l'alcool, forme finalement, de petites lamelles blanches fusibles à 70-71°. C'est le diparachlorodisulfure de phényle.

Analyse :

	I	II	
Matière	0gr3334	0gr2702	
H ² O	0gr0970	0gr0730	
CO ²	0gr6024	0gr4974	
d'où :			
trouvé %	I	II	calculé pour $\text{Cl-C}^6\text{H}^4\text{-S-S-C}^6\text{H}^4\text{-Cl}$
H	3,23	3,04	2,78
C	49,82	50,20	50,17

Sa solution sulfurique ne donne pas à chaud de coloration violette.

L'oxydation du parachlorothiophénol par l'acide nitrique avait fourni à Otto le disulfure (2).

(1) Otto. — Liebig's Annalen, t. 143, p. 409.

(2) Otto. — Loc. cit.



Dans mes premières expériences, je me suis servi de dibromonaphtalène provenant des résidus de préparation du monobromonaphtalène. J'avais rassemblé toutes les portions passant au-dessus de 300° et par deux cristallisations dans l'alcool, j'obtenais de belles aiguilles blanches fusibles à 81-82°.

En vue de nouvelles opérations j'ai tenté de bromer le naphtalène de façon à obtenir directement le dérivé dibromé. Mais ce procédé fournit un mélange d'isomères difficiles à séparer. Guareschi (1) est arrivé à en caractériser quatre par cristallisations fractionnées dans l'alcool du produit obtenu dans ces conditions. Les premières portions qui cristallisent fondent à 81° et sont formées par le dérivé $\alpha_1\alpha_2$. J'ai répété ces essais. Sur 200 gr. de naphtalène employé je n'ai pu recueillir, mais seulement après 8 cristallisations fractionnées, que 30 gr. de naphtalène dibromé fusible à 81°. Le produit ainsi obtenu ne se présentant pas sous l'aspect habituel, j'avais quelques doutes sur sa pureté. Cette incertitude et l'emploi d'une grande quantité d'alcool nécessaire à la purification du produit m'ont amené à modifier la méthode.

Ayant remarqué que les résidus de la préparation du naphtalène monobromé α étaient à peu près uniquement constitués par le dérivé dibromé $\alpha_1\alpha_2$, j'ai pensé que la quantité de ce dernier pourrait être augmentée en mettant en œuvre un poids de brome un peu supérieur à celui que nécessite la préparation de l'hydrocarbure monohalogéné.

Après de nombreux essais, j'ai constaté que le rendement était le meilleur quand on opère dans les conditions suivantes :

(1) Guareschi. — Annalen der Chemie, année 1884, t. 222. p. 265.

Sur 250 gr. de naphthalène, on fait tomber lentement 352 gr. de brome. La réaction terminée, on lave à l'eau le produit, et on le distille. Dans ces conditions, on recueille 285 gr. de naphthalène monobromé α bouillant à 280° sous la pression de 760^{mm} et 40 gr. de produit passant au-dessus de 300°. Ce dernier, après cristallisation dans l'alcool fournit 30 gr. de naphthalène dibromé $\alpha_1\alpha_2$ fusible à 81-82°.

Cette manière d'opérer fournit ainsi, sans dépenser de grandes quantités d'alcool, le naphthalène dibromé $\alpha_1\alpha_2$ en même temps qu'un poids notable de dérivé monobromé α .

Sur l'organomagnésien provenant de cet hydrocarbure dihalogéné le soufre réagit avec facilité. La solution étherée formant la portion supérieure est à peine colorée, tandis que le complexe sulfuré qu'elle recouvre est franchement coloré en brun.

Après les traitements ordinaires, on précipite le parabromothionaphtol $\alpha_1\alpha_2$ de sa solution potassique. Il cristallise alors dans un mélange d'alcool et d'éther en petites paillettes légèrement verdâtres fusibles à 55-56°. (Rendement de 10 %).

Il m'a été impossible de déterminer son point d'ébullition car il se détruit à la distillation, même sous pression réduite.

Analyse :

	I	II	III
Matière	0gr3122	0gr2990	0gr3366
H ² O	0gr0820	»	»
CO ²	0gr5648	»	»
AgBr	»	0gr2354	»
SO ⁴ Ba	»	»	0gr3306

d'où :

trouvé %	I	II	III	calculé pour C ¹⁰ H ⁸ $\begin{smallmatrix} \text{Br} \\ \text{SH} \end{smallmatrix}$
H	2,91	»	»	2,92
C	50,08	»	»	50,20
Br	»	33,50	»	33,47
S	»	»	13,48	13,38

Sa solution alcoolique précipite les sels de plomb, d'argent et de mercure.

En solution potassique le p. bromothionaphtol est oxydé par l'eau de brome ou l'eau oxygénée et se transforme en disulfure.

Produit accessoire de la réaction

Diparabromodisulfure de naphthyle $\text{C}^{10}\text{H}^6 \begin{smallmatrix} \text{Br} & & \text{Br} \\ & \diagdown & / \\ & \text{S} - & \text{S} \end{smallmatrix} \text{C}^{10}\text{H}^6$

Le produit de la décomposition par l'eau acidulée ne contenant plus de thiol, abandonné dans un courant d'air pour faire évaporer l'éther, se solidifie. On l'exprime à la presse, et on purifie par cristallisation. On obtient, par refroidissement d'une solution saturée dans le benzène, de fines aiguilles légèrement colorées en jaune fusibles à 131-132°. C'est le diparabromodisulfure de naphthyle que l'on obtient ainsi avec un rendement de 26 %.

Les résultats suivants m'ont été fournis par l'analyse :

	I	II	III	IV
Matière	0gr2604	0gr3076	0gr2956	0gr3112
H ² O	0gr0646	0gr0800	»	»
CO ²	0gr4876	0gr5752	»	»
AgBr	»	»	0gr2316	»
SO ⁴ Ba	»	»	»	0gr3110
d'où :				
trouvé %			calculé pour Br-C ¹⁰ H ⁶ -S-S-C ¹⁰ H ⁶ -Br	
	I	II	III	IV
H	3,70	2,88	»	»
C	51,06	50,99	»	»
Br	»	»	33,61	»
S	»	»	»	13,72
				13,44

La réduction par l'hydrogène naissant le transforme en parabromothionaphtol et l'on peut mettre à profit cette hydrogénation afin d'augmenter le rendement en thiol.

A cet effet, après avoir traité le complexe sulfuré, par l'eau acidulée, on ajoute 10 gr. de magnésium en tournure et on fait tomber goutte à goutte de l'acide chlorhydrique étendu. L'écoulement de l'acide doit être tel que la dissolution du métal ne soit terminée qu'au bout d'une heure. On achève l'opération comme d'habitude. Dans ces conditions, tout en ayant un rendement total, identique à celui que l'on a obtenu précédemment : 36 % dans le premier cas, 34 % dans le second, la quantité de thiol obtenu s'élève à 28 %, tandis que celle du disulfure tombe à 6 %.



Le chlorobromonaphtalène dont j'ai fait usage a été obtenu par bromuration du chloronaphtalène α .

Le complexe sulfuré qui se forme au début de l'opération est jaune clair et se prend assez rapidement en masse.

La solution potassique du parachlorothionaphtol obtenue à la suite des opérations habituelles est colorée en brun. Après neutralisation par un acide, le thiol, se dépose à l'état liquide mais ne tarde pas à se solidifier. Sa solution dans l'éther abandonne par évaporation de petits cristaux jaune verdâtre, qu'il m'a été impossible de décolorer. Ce produit, en effet, par ébullition de sa solution alcoolique avec le noir animal, se transforme très rapidement en disulfure.

Par cristallisation dans l'alcool, le parachlorothionaphtol se présente sous la forme de petites houppes brillantes, légèrement colorées en vert. Il fond à 43-44°. (Rendement 20 %).

Analyse :

	I	II	III
Matière	0 ^{gr} 3078	0 ^{gr} 3456	0 ^{gr} 2108
H ² O	0 ^{gr} 0956	»	»
CO ²	0 ^{gr} 7000	»	»
AgCl	»	0 ^{gr} 2536	»
SO ⁴ Ba	»	»	0 ^{gr} 2500

d'où :

trouvé %	I	II	III	calculé pour C ¹⁰ H ⁶ $\begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{SH} \end{smallmatrix}$
H	3,45	»	»	3,59
C	62,02	»	»	61,69
Cl	»	18,15	»	18,25
S	»	»	16,28	16,45

De même que pour les autres thiols, sa solution alcoolique précipite les sels de plomb, d'argent et de mercure.

Pour vérifier la nature du composé obtenu, j'ai préparé l'éther benzoïque du parachlorothionaphtol au moyen du chlorure de benzoyle. Après purification, c'est un corps solide, blanc, fusible à 111-112° identique au thiobenzoate de parachloronaphtyle que j'ai obtenu par une autre méthode décrite plus loin. Du reste l'analyse donne les résultats suivants :

Matière 0^{gr}2932

AgCl 0^{gr}2587

d'où :

	trouvé %	calculé pour C ⁶ H ⁵ CO-S-C ¹⁰ H ⁶ Cl
Cl	12,11	11,89

Produit accessoire de la réaction

Diparachlorodisulfure de naphthyle C¹⁰H⁶ $\begin{smallmatrix} \text{Cl} & & \text{Cl} \\ & \text{S} - & \text{S} \end{smallmatrix}$ C¹⁰H⁶

La solution étherée provenant de la décomposition du complexe sulfuré, après élimination du thiol est évaporée. On obtient ainsi un corps solide, le diparachlorodisulfure de naphthyle qui soumis à plusieurs cristallisations, d'abord dans

le benzène puis dans l'éther, se présente, finalement, en aiguilles légères fusibles à 121-122°. (Rendement 35 %).

Analyse :

	I	II	III
Matière	0gr2252	0gr2742	0gr3240
H ² O	0gr0624	»	»
CO ²	0gr5114	»	»
AgCl	»	0gr3788	»
SO ⁴ Ba	»	»	0gr3912

d'où :

trouv ^e %	I	II	III	calculé pour	$\text{C}^{10}\text{H}^8 \begin{smallmatrix} \diagup \text{Cl} \diagdown \\ \text{S-S} \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \diagup \text{Cl} \diagdown \\ \text{C}^{10}\text{H}^8 \end{smallmatrix}$
H	3,07	»	»		3,09
C	61,93	»	»		62,01
Cl	»	17,99	»		18,34
S	»	»	16,58		16,53

Comme les autres disulfures, il est réduit par l'hydrogène naissant avec formation de thiol.

c) Produits obtenus à partir des composés à fonction éther-oxyde et monohalogénés dans le noyau

La fonction éther-oxyde n'empêchant pas, ainsi que l'a montré M. Bodroux (1) la formation des organomagnésiens, il y avait tout lieu de croire que le soufre réagirait sur ces derniers et permettrait la préparation facile des thiols et des disulfures à fonction éther-oxyde.

L'expérience a confirmé, du moins en partie, ces prévisions et le tableau suivant résume les résultats qu'elle a fournis.

(1) F. Bodroux. — Bulletin de la Société Chimique de Paris, 3^e série, t. 31, p. 30.

PRODUIT PRIMITIF	THIOL OBTENU	DISULFURE OBTENU
Parabromométhoxybenzène $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{smallmatrix} \text{OCH}^3_1 \\ \text{Br}_4 \end{smallmatrix}$	Paraméthoxythiophénol $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{smallmatrix} \text{OCH}^3_1 \\ \text{SH}_4 \end{smallmatrix}$	Diparaméthoxydisulfure de phényle $\begin{array}{c} {}_1\text{CH}^3\text{O}-\text{C}^6\text{H}^4-\text{S}_4 \\ \\ {}_1\text{CH}^3\text{O}-\text{C}^6\text{H}^4-\text{S}_4 \end{array}$
Parabromoéthoxybenzène $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{smallmatrix} \text{OC}^2\text{H}^5_1 \\ \text{Br}_4 \end{smallmatrix}$	Paraéthoxythiophénol $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{smallmatrix} \text{OC}^2\text{H}^5_1 \\ \text{SH}_4 \end{smallmatrix}$	

Paraméthoxythiophénol
$$\text{C}^6\text{H}^4 \begin{smallmatrix} \text{OCH}^3_1 \\ \text{SH}_4 \end{smallmatrix}$$

L'anisol parabromé que j'ai employé a été préparé en bromant l'anisol en solution sulfocarbonique. Il bouillait à 219-222°, sous la pression de 760^{mm}.

Le liquide résultant de l'action du soufre sur l'organomagnésien $\text{Br-Mg-C}^6\text{H}^4\text{-OCH}^3$ se divise en deux couches : la solution étherée, supérieure, à peine colorée, la portion inférieure colorée en brun. Cette dernière à la fin de l'opération s'éclaircit et, en même temps, sa consistance devient pâteuse.

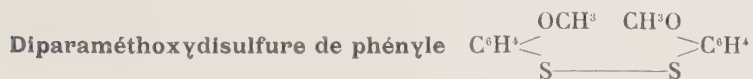
Après les traitements ordinaires le thiol qui a été précipité de sa solution potassique est purifié par entraînement par la vapeur d'eau. Il est rectifié par distillation et forme alors, un liquide incolore d'odeur désagréable, bouillant entre 227 et 230° sous la pression de 760^{mm}. $d_{17}=1,140$ (Rendement 25 %).

Analyse :

		Matière	0 ^{gr} 3825
		SO ⁴ Ba	0 ^{gr} 6293
d'où :			
	trouvé	o/o	Calculé pour $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{smallmatrix} \text{OCH}^3 \\ \text{SH} \end{smallmatrix}$
S	22,60		22,85

Gattermann (1) avait obtenu le paraméthoxythiophénol par réduction de l'acide paraméthoxysulfinique.

Produit accessoire de la réaction



L'éther, débarrassé du thiol, abandonne par évaporation un liquide huileux incristallisable et indistillable dans le vide. Pour m'assurer qu'il contenait bien le diparaméthoxydisulfure de phényle, je l'ai traité par l'hydrogène naissant pendant trois heures et du produit de la réaction, j'ai recueilli le paraméthoxythiophénol que j'ai transformé par l'eau oxygénée en disulfure (Rendement 20 %).

Le diparaméthoxydisulfure de phényle est un corps solide, blanc fusible à 44°.

Analyse :

		Matière	0 ^{gr} 3242
		SO ⁴ Ba	0 ^{gr} 5409
d'où :	trouvé %	Calculé pour	$\text{C}^6\text{H}^5 \begin{array}{c} \text{OCH}^3 \quad \text{CH}^3\text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{S} \text{-----} \text{S} \end{array} \text{C}^6\text{H}^5$
S	22,91		23,02

Gattermann (2) l'avait déjà préparé par oxydation du thiol correspondant.



J'ai préparé le phénétol parabromé utilisé dans cette opé-

(1) Gattermann. — Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, t.32, p 4148.

(2) Idem.

ration par la méthode qui m'a servi à obtenir l'anisol parabromé. 215 gram. de phénétol m'ont fourni 220 gram. de phénétol parabromé bouillant à 228-232° sous la pression de 760^{mm}.

Le complexe sulfuré forme une masse blanche, partiellement soluble dans l'éther quand on élève la température.

Après les opérations habituelles, le thiol est précipité de sa solution alcaline et soumis à l'entraînement par la vapeur d'eau. Il est ensuite distillé à la pression ordinaire et bout à 233-236°. $d_{17} = 1,107$.

Le composé obtenu est bien le paraéthoxythiophénol déjà préparé par Lagai (1) en réduisant le chlorure de l'acide paraméthoxysulfonique. (Rendement 26 %). L'analyse fournit en effet les résultats suivants :

	Matière	0 ^{gr} 3022
d'où :	SO [•] Ba	0 ^{gr} 4590
trouvé %	calculé pour	$C^6H^4 \begin{matrix} \diagup OC^2H^5 \\ \diagdown SH \end{matrix}$
S 20,85		20,77

L'éther, privé par la potasse du thiol qu'il renferme, contient un peu de phénétol et une substance gommeuse incristallisable et indistillable qu'il m'a été impossible de caractériser comme produit défini.

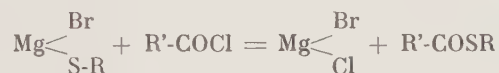
(1) Lagai.— Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, t. 25, p. 1838.

CHAPITRE III

Action des chlorures ou anhydrides d'acides sur les complexes sulfurés. — Préparation des éthers-sels des Thiols.

La méthode générale de préparation des éthers-sels des thiols, basée sur l'action des chlorures d'acides sur ces composés est relativement longue, car elle nécessite l'obtention préalable du thiol à l'état de pureté. On obtient au contraire facilement ces éthers-sels en faisant réagir les chlorures ou les anhydrides d'acides sur les complexes provenant de l'action du soufre sur les organomagnésiens.

La réaction a lieu molécule à molécule et peut s'exprimer de la façon suivante pour les chlorures d'acides :



Par cette méthode, j'ai préparé les éthers-sels suivants :

HYDROCARBURE HALOGÉNÉ PRIMITIF	CHLORURE D'ACIDE ET ANHYDRIDE D'ACIDE	ÉTHER OBTENU
C^6H^5Br	CH^3COCl	$CH^3-COS-C^6H^5$
C^6H^5Br	$CH^3-CH^2-CH^2-COCl$	$CH^3-CH^2-CH^2-COS-C^6H^5$
C^6H^5Br	C^6H^5COCl	$C^6H^5-COS-C^6H^5$
$C^{10}H^7Br \alpha$	CH^3COCl	$CH^3COS-C^{10}H^7$
$C^{10}H^7Br \alpha$	C^6H^5COCl	$C^6H^5COS-C^{10}H^7$
$C^6H^4 \begin{smallmatrix} \diagup Br_1 \\ \diagdown Br_4 \end{smallmatrix}$	CH^3COCl	$CH^3COS_4-C^6H^4Br_1$
$C^6H^4 \begin{smallmatrix} \diagup Br_1 \\ \diagdown Br_4 \end{smallmatrix}$	C^6H^5COCl	$C^6H^5COS_4-C^6H^4Br_1$
$C^6H^4 \begin{smallmatrix} \diagup Cl_1 \\ \diagdown Br_4 \end{smallmatrix}$	C^6H^5COCl	$C^6H^5COS_4-C^6H^4Cl_1$
$C^{10}H^6 \begin{smallmatrix} \diagup Br \alpha_1 \\ \diagdown Br \alpha_2 \end{smallmatrix}$	C^6H^5COCl	$C^6H^5COS \alpha_2-C^{10}H^6Br \alpha_1$
$C^{10}H^6 \begin{smallmatrix} \diagup Cl \alpha_1 \\ \diagdown Br \alpha_2 \end{smallmatrix}$	C^6H^5COCl	$C^6H^5COS \alpha_2-C^{10}H^6Cl \alpha_1$
$C^6H^4 \begin{smallmatrix} \diagup OCH^3_1 \\ \diagdown Br_4 \end{smallmatrix}$	CH^3COCl	$CH^3COS_4-C^6H^4OCH^3_1$
$C^6H^4 \begin{smallmatrix} \diagup OCH^3_1 \\ \diagdown Br_4 \end{smallmatrix}$	$C^6H^5CO \begin{smallmatrix} \diagup O \\ \diagdown O \end{smallmatrix}$	$C^6H^5COS_4-C^6H^4OCH^3_1$
$C^6H^4 \begin{smallmatrix} \diagup OC^2H^5_1 \\ \diagdown Br_4 \end{smallmatrix}$	CH^3COCl	$CH^3COS_4-C^6H^4OC^2H^5_1$
$C^6H^4 \begin{smallmatrix} \diagup OC^2H^5_1 \\ \diagdown Br_4 \end{smallmatrix}$	C^6H^5COCl	$C^6H^5COS_4-C^6H^4OC^2H^5_1$

que je vais étudier dans ce chapitre.

Mais, auparavant, je crois utile d'indiquer le mode opératoire employé.

Mode opératoire. — Dans le ballon où s'est effectuée la préparation du complexe sulfuré, on fait tomber goutte à goutte sur ce dernier, au moyen de l'entonnoir à brome, le chlorure ou l'anhydride d'acide, dissous, si cela est nécessaire, dans un liquide neutre. La réaction est énergique : chaque addition de liquide produit un dégagement de chaleur suffisant pour vaporiser une partie de l'éther. Après avoir introduit les dernières portions, on achève la réaction en chauffant le ballon au bain-marie pendant 1/2 heure. Le traitement par l'eau acidulée effectué, on débarrasse les produits de la réaction du thiol non transformé, et l'on purifie l'éther par des moyens appropriés.

Thioacétate de phényle $\text{CH}_3\text{-COS-C}^6\text{H}_5$

Chaque goutte de chlorure d'acétyle ajoutée au complexe sulfuré produit le bruit d'un fer rouge au contact de l'eau. La décomposition du produit de la réaction, qui est solide, par l'eau seule fournit une solution limpide.

Après séparation d'un peu de thiol et de l'éther, on soumet le liquide restant à l'entraînement par la vapeur d'eau. Tout le produit passe ainsi à la distillation. On le sèche et on le rectifie à la pression ordinaire. La majeure partie passe entre 220° et 250°, une seconde distillation fournit avec un rendement de 50 % le thioacétate de phényle pur, liquide, légèrement coloré en jaune, bouillant entre 228° et 231°. L'analyse de cet éther déjà préparé par Mickler (1) a fourni les nombres suivants :

(1) Mickler.— Liebig's Annalen der chemie, t. 176; p. 177.

	Matière	0gr4460
	SO ⁴ Ba	0gr6817
d'où :		
	trouvé %	Calculé pour CH ³ COSC ⁶ H ⁵
S	20,99	21,05

Thiobutyrate de phényle CH³-CH²-CH²-COS-C⁶H⁵

La réaction entre le complexe sulfuré Br-Mg-S-C⁶H⁵ et le chlorure de butyryle se passe d'une façon tout à fait régulière. Le produit séparé du thiol est entraîné par la vapeur d'eau, puis distillé dans le vide.

Le thiobutyrate de phényle est un liquide légèrement coloré en jaune, d'odeur désagréable, bouillant à 210-212° sous la pression de 20^{mm} (Rendement 35 %).

Analyse :

		I	II	
	Matière	0gr2636	0gr4678	
	H ² O	0gr1476	»	
	CO ²	0gr6482	»	
	SO ⁴ Ba	»	0gr6828	
d'où :				
	trouvé %			
		I	II	Calculé pour CH ³ -CH ² -CH ² -COS-C ⁶ H ⁵
	H	6,22	»	6,66
	C	67,06	»	66,66
	S	»	17,69	17,77

Thiobenzoate de phényle C⁶H⁵-COS-C⁶H⁵

L'éther benzoïque du thiophénol déjà préparé par Schiller et Otto (1) en faisant agir le chlorure de benzoyle sur le thio-

(1) Schiller et Otto. — Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, t. 9, p. 1635.

phénol, s'obtient avec un rendement de 35 à 40 %, quand on s'adresse au complexe sulfuré provenant de l'organomagnésien $\text{Br-Mg-C}^6\text{H}_5$.

Le produit de la réaction mis en contact avec de l'eau pendant 24 heures est débarrassé de l'acide benzoïque formé par agitation avec une solution de carbonate de potassium et le thiobenzoate de phényle est purifié par cristallisation, d'abord dans la benzine, puis dans l'alcool étendu. Il se présente alors sous la forme de belles aiguilles fusibles à 56° qui m'ont donné à l'analyse :

		Matière	0 ^{gr} 3368
		H ² O	0 ^{gr} 1586
		CO ²	0 ^{gr} 8964
d'où :			
	trouvé %	Calculé pour $\text{C}^6\text{H}_5\text{-COS-C}^6\text{H}_5$	
H	4,67		5,23
C	72,89		72,61

Thioacétate d' α naphthyle $\text{CH}^8\text{-COS-C}^{10}\text{H}^7$

Le chlorure d'acétyle réagit assez énergiquement sur le complexe sulfuré $\text{Br-Mg-S-C}^{10}\text{H}^7$. Après les traitements habituels, on soumet le liquide à l'entraînement par la vapeur d'eau qui sépare de petites quantités de naphthalène. Le reste, distillé dans le vide, fournit un liquide légèrement coloré en jaune qui bout à $200\text{-}203^\circ$ sous la pression de 25^{mm} (Rendement 50 %). C'est le thioacétate d' α naphthyle que Krafft et Schönherr (1) ont déjà préparé.

Les résultats de l'analyse confirment sa formule :

(1) Krafft et Schönherr. — Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, t. 22, p. 821.

		Matière	0 ^{gr} 6610
		SO ⁴ Ba	0 ^{gr} 7510
d'où :			
	trouvé %	Calculé pour	CH ³ COS-C ¹⁰ H ⁷
S	15,60		15,84

Thiobenzoate d' α naphthyle C⁶H⁵-COS-C¹⁰H⁷

La réaction entre le chlorure de benzoyle et le complexe Br-Mg-S-C¹⁰H⁷ est très régulière. On opère comme dans le cas de l'éther acétique et la portion non entraînée par la vapeur d'eau est purifiée par cristallisation dans le benzène.

L'éther benzoïque ainsi obtenu avec un rendement de 40 % fond à 117-118°. C'est le point de fusion indiqué par Krafft et Schönherr (1) pour le thiobenzoate d' α naphthyle.

L'analyse m'a fourni les résultats suivants :

		Matière	0 ^{gr} 3394
		H ² O	0 ^{gr} 1405
		CO ²	0 ^{gr} 9588
d'où :			
	trouvé %	Calculé pour	C ⁶ H ⁵ -COS-C ¹⁰ H ⁷
H	4,59		4,54
C	77,04		77,27

Thiobenzoate de parabromophényle C⁶H⁵COS₄-C⁶H⁴-Br₁

Après l'action du chlorure de benzoyle sur le complexe Br-Mg-S-C⁶H⁴Br le contenu du ballon se sépare en deux couches : l'inférieure solide, l'autre liquide.

(1) Krafft et Schönherr. — Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, t. 22, p. 825.

Le produit séparé du thiol et de l'acide benzoïque est purifié par cristallisation dans l'alcool. Ce corps est très soluble dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique et dans la ligroïne surtout à chaud. Il cristallise dans ce dernier dissolvant en grandes aiguilles blanches ayant l'aspect de l'anhydride phtalique et fusibles à 82-84° (Rendement 35 %). C'est le thiobenzoate de parabromophényle. L'analyse fournit en effet les résultats suivants :

	I	II	III
Matière	0gr3130	0gr3512	0gr3104
H ² O	0gr0744	»	»
CO ²	0gr6114	»	»
AgBr	»	0gr2246	»
SO ⁴ Ba	»	»	0gr2660

d'où :

trouvé %	I	II	III	Calculé pour C ⁶ H ⁵ -COS-C ⁶ H ⁴ Br
H	2,64	»	»	3,07
C	53,27	»	»	53,24
Br	»	27,24	»	27,30
S	»	»	11,58	10,92

Thioacétate de parachlorophényle CH³-COS₄-C⁶H⁴Cl₁

Le produit de l'action du chlorure d'acétyle sur le complexe Br-Mg-C⁶H⁴-Cl, traité par l'eau acidulée, puis par la potasse, est séparé de l'éther puis entraîné par la vapeur d'eau. On recueille ainsi un produit liquide que l'on purifie par cristallisation sous pression réduite. La presque totalité passe entre 153 et 154° sous la pression de 35^{mm} et constitue un liquide qui se prend de lui-même en masse au bout de quelques heures. C'est le thioacétate de parachlorophényle qui par cristallisation dans l'alcool forme des petits prismes fusibles à 39-40° (Rendement 20 %).

Analyse :

	I	II	III	IV
Matière	0gr3128	0gr3324	0gr3912	0gr3876
AgCl	0gr2440	0gr2500	»	»
SO ⁴ Ba	»	»	0gr4914	0gr4830

d'où :

trouvé %	I	II	III	IV	Calculé pour CH ³ COSC ⁶ H ⁴ Cl
Cl	19,29	19,18	»	»	19,03
S	»	»	17,25	17,11	17,15

Poids moléculaire. — Cryoscopie dans le benzène

Matière 2gr7280	Benzène 60gr310	Abaissement du point de congélation 1°,22.
Poids moléculaire	Trouvé : 181,7 Calculé : 186,5	

Thiobenzoate de parachlorophényle C⁶H⁵COS₄-C⁶H⁴-Cl₁

Le produit de l'action du chlorure de benzoyle sur le complexe sulfuré Br-Mg-S-C⁶H⁴-Cl, séparé du thiol et de l'acide benzoïque formés, est purifié par cristallisation dans un mélange d'eau et d'alcool (Rendement 24 %).

Il se dépose de sa solution dans la ligroïne chaude en grandes et fines aiguilles blanches fusibles à 75-76°.

Analyse :

	I	II	III
Matière	0gr3030	0gr3078	0gr2900
H ² O	0gr1078	»	»
CO ²	0gr6950	»	»
AgCl	»	0gr1750	»
SO ⁴ Ba	»	»	0gr2710

d'où :

trouvé %	I	II	III	Calculé pour C ⁶ H ⁵ COSC ⁶ H ⁴ Cl
H	3,91	»	»	3,62
C	62,55	»	»	62,77
Cl	»	14,06	»	14,28
S	»	»	12,83	12,87

Thiobenzoate de parabromonaphtyle $C^6H^5-COS\alpha_1-C^{10}H^6Br\alpha$

Il se forme par l'action du chlorure de benzoyle sur le complexe sulfuré correspondant au paradibromonaphtalène un magma gommeux qui se sépare de l'éther et que l'on soumet aux traitements habituels. On obtient ainsi un produit solide qui est purifié par cristallisation dans l'alcool puis dans le chloroforme. Le thiobenzoate de parabromonaphtyle forme ainsi des aiguilles légèrement colorées en jaune, fusibles à 120-121° (Rendement 38 %).

Analyse :

	I	II	III
Matière	0gr3234	0gr3154	0gr3212
H ² O	0gr0956	»	»
CO ²	0gr7024	»	»
AgBr	»	0gr1704	»
SO ² Ba	»	»	0gr2164

d'où :

trouvé %	I	II	III	Calculé pour $C^6H^5COSC^{10}H^6Br$
H	3,28	»	»	3,20
C	59,17	»	»	59,47
Br	»	22,99	»	23,32
S	»	»	9,25	9,32

Il est très soluble dans le chloroforme et le benzène, moins dans l'alcool, l'éther et la ligroïne.

Thiobenzoate de parachloronaphtyle $C^6H^5-COS\alpha_1-C^{10}H^6Cl\alpha_2$

Cet éther se forme facilement par l'action du chlorure de benzoyle sur le complexe $Br-Mg-S-C^{10}H^6-Cl$. Après le traitement par l'eau acidulée, on recueille, outre de petites quantités de naphthalène chlorobromé $\alpha_1\alpha_2$ et de naphthalène chloré α un corps qui, après plusieurs cristallisations dans l'al-

cool, se présente en petits prismes fusibles à 111-112°. (Rendement 32 %).

C'est le thiobenzoate de parachloronaphtyle qui m'a fourni à l'analyse les résultats suivants :

	I	II	III
Matière	0 ^{gr} 3142	0 ^{gr} 3462	0 ^{gr} 3360
H ² O	0 ^{gr} 1072	»	»
CO ²	0 ^{gr} 7022	»	»
AgCl	»	0 ^{gr} 1688	»
SO ⁴ Ba	»	»	0 ^{gr} 8174

d'où :

trouvé %	I	II	III	Calculé pour C ⁶ H ⁴ COSC ¹⁰ H ⁶ Cl
H	3,79	»	»	3,68
C	67,89	»	»	68,45
Cl	»	12,06	»	11,89
S	»	»	10,50	10,72

Thioacétate de paraméthoxyphényle CH³-COS-C⁶H⁴-OCH³.

La réaction entre le chlorure d'acétyle et le complexe Br-Mg-S-C⁶H⁴-OCH³ est tout à fait régulière. Elle fournit un produit qui, séparé d'un peu de paraméthoxythiophénol, d'acide acétique et d'anisol, est rectifié dans le vide. On recueille la majeure partie du liquide entre 160 et 167° ; puis à une seconde rectification entre 163 et 166° sous la pression de 12^{mm} (Rendement 35 %).

Les résultats de l'analyse correspondent à la formule CH³COS-C⁶H⁴-OCH³.

Analyse :

	I	II
Matière	0 ^{gr} 4390	0 ^{gr} 4488
SO ⁴ Ba	0 ^{gr} 5500	0 ^{gr} 5752

d'où :

trouvé %	I	II	Calculé pour CH ³ COSC ⁶ H ⁴ OCH ³
S	17,20	17,60	17,58

Poids moléculaire. — Cryoscope dans le benzène

Matière 2^{gr}5104 Benzène 52^{gr}785 Abaissement du point de congélation 1°,32.

Poids moléculaire } Trouvé : 176,5
 } Calculé : 182

Thiobenzoate de paraméthoxyphényle $\text{C}^6\text{H}^5\text{COS}-\text{C}^6\text{H}^4-\text{OCH}_3$

Pour obtenir cet éther, j'ai fait réagir l'anhydride benzoïque sur le complexe sulfuré $\text{Br-Mg-S-C}^6\text{H}^4-\text{OCH}_3$. La réaction est identique à celle qui se passe dans le cas des chlorures d'acides. Après les opérations ordinaires on obtient un produit solide (Rendement 25 %). C'est le thiobenzoate de paraméthoxyphényle qui, après plusieurs cristallisations dans l'alcool, se présente sous la forme de petites aiguilles blanches, fusibles à 99-100°.

Analyse :

	I	II
Matière	0 ^{gr} 3380	0 ^{gr} 3520
SO ⁴ Ba	0 ^{gr} 3312	0 ^{gr} 3442

d'où :

trouvé %	I	II	calculé pour $\text{C}^6\text{H}^5\text{COS-C}^6\text{H}^4\text{OCH}_3$
S	13,45	13,29	13,11

Thioacétate de paraéthoxyphényle $\text{CH}_3-\text{COS}_t-\text{C}^6\text{H}^4-\text{OC}^6\text{H}_5$

En soumettant le produit de l'action du chlorure d'acétyle sur le complexe sulfuré provenant du parabromophénétol à la distillation dans un courant de vapeur d'eau, du phénétol est entraîné, et il reste dans le ballon un liquide, qui, après rectification dans le vide, passe entre 190 et 215°. Le distillat,

abandonné dans un endroit frais pendant quelques heures, se solidifie, et on purifie le corps obtenu par cristallisation dans l'alcool étendu. (Rendement 30 %).

Le thioacétate de paraéthoxyphényle forme de petites lamelles blanches fusibles à 41-42°, qui ont donné à l'analyse :

	I	II	III
Matière	0gr4056	0gr3226	0gr3356
H ² O	0gr2148	»	»
CO ²	0gr9134	»	»
SO ² Ba	»	0gr4040	0gr4084

d'où :

trouvé %	I	II	III	calculé pour CH ³ COSC ⁶ H ⁴ OC ² H ⁵
H	5,89	»	»	6,12
C	61,64	»	»	61,22
S	»	16,77	16,71	16,32

Poids moléculaire. — Cryoscopie dans le benzène

Matière 2gr7626	Benzène 52gr58	Abaissement du point de congélation 1°,34.
Poids moléculaire	{ Trouvé : 192 Calculé : 196	

Thiobenzoate de paraéthoxyphényle C⁶H⁵-COS-C⁶H⁴-OC²H⁵

Le produit de l'action du chlorure de benzoyle sur le complexe sulfuré utilisé dans la préparation précédente est traité par l'eau acidulée puis soumis à l'entraînement par la vapeur d'eau. Il reste dans le ballon un produit solide jaune. Pour le décolorer on fait bouillir sa solution alcoolique pendant 1/2 heure avec du noir animal.

Par cristallisation dans l'alcool, le thiobenzoate de paraéthoxyphényle se dépose en fines aiguilles blanches fusibles à 106°.

Analyse :

	I	II
Matière	0 ^{gr} 4080	0 ^{gr} 4142
H ² O	0 ^{gr} 1948	»
CO ²	1 ^{gr} 0396	»
SO ³ Ba	»	0 ^{gr} 3802

d'où :

trouvé %	I	II	calculé pour C ⁶ H ² COSC ⁶ H ⁴ OC ² H ²
H	5,35	»	5,42
C	69,49	»	69,76
S	»	12,60	12,40

Poids moléculaire. — Cryoscopie dans le benzène

Matière 2^{gr}7264 Benzène 50^{gr}99 Abaissement du point de
congélation 1°,03.

Poids moléculaire { Trouvé : 254
Calculé : 258

CHAPITRE IV

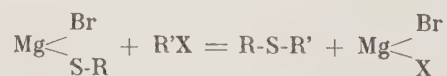
Action des éthers halogénés des alcools sur les complexes sulfurés. — Préparation des sulfures phénoliques mixtes.

La méthode générale de préparation des sulfures phénoliques mixtes à partir des thiols consiste à faire réagir à chaud un éther halogéné alcoolique R'X sur les sels de zinc, de plomb ou de sodium d'un thiophénol RSH (Obermeyer ; Otto) (1).

Dans ce chapitre, je vais montrer que le même résultat est obtenu bien plus facilement en remplaçant les sels des thiols par les complexes sulfurés dérivant des organomagnésiens.

En faisant agir un éther halogéné alcoolique sur ces complexes, le produit de l'opération, traité par l'eau acidulée, fournit en effet le sulfure correspondant.

La réaction a lieu molécule à molécule et peut s'exprimer de la façon suivante :



(1) Obermeyer. — Loc. cit.
Otto. — Loc. cit.

J'ai pu ainsi préparer les corps suivants :

HYDROCARBURE HALOGÉNÉ PRIMITIF	ÉTHÉR HALOGÉNÉ ALCOOLIQUE	SULFURE OBTENU
C^6H^3Br	CH^3I	$CH^3-S-C^6H^3$
C^6H^3Br	C^2H^5I	$C^2H^5-S-C^6H^3$
C^6H^3Br	$C^6H^3-CH^2Cl$	$C^6H^3-CH^2-S-C^6H^3$
$C^6H^3 \begin{smallmatrix} Br \\ \diagup \\ CH^3 \end{smallmatrix}_1$	C^2H^5I	$C^2H^5-S_1-C^6H^3-CH^3_4$
$C^6H^3 \begin{smallmatrix} CH^3 \\ \diagup \\ CH^3 \\ \diagdown \\ Br \end{smallmatrix}_1$	$C^6H^3-CH^2Cl$	$C^6H^3CH^2-S-C^6H^3 \begin{smallmatrix} CH^3 \\ \diagup \\ CH^3 \end{smallmatrix}_1$
$C^{10}H^7Br \alpha$	CH^3I	$CH^3-S-\alpha-C^{10}H^7$
$C^{10}H^7Br \alpha$	C^2H^5I	$C^2H^5-S-\alpha-C^{10}H^7$
$C^{10}H^7Br \alpha$	$C^6H^3CH^2Cl$	$C^6H^3CH^2-S-\alpha-C^{10}H^7$
$C^6H^3 \begin{smallmatrix} Br \\ \diagup \\ Br \end{smallmatrix}_1$	$\left. \begin{array}{l} CH^3I \\ SO^2 \begin{smallmatrix} OCH^3 \\ \diagup \\ OCH^3 \end{smallmatrix} \end{array} \right\}$	$CH^3-S_1-C^6H^3-Br_1$
$C^6H^3 \begin{smallmatrix} Br \\ \diagup \\ Br \end{smallmatrix}_1$	$C^6H^3CH^2Cl$	$C^6H^3CH^2-S_1-C^6H^3Br_1$
$C^6H^3 \begin{smallmatrix} Br \\ \diagup \\ Cl \end{smallmatrix}_1$	$C^6H^3CH^2Cl$	$C^6H^3CH^2-S_1-C^6H^3Cl_1$
$C^6H^3 \begin{smallmatrix} OCH^3 \\ \diagup \\ Br \end{smallmatrix}_1$	$C^6H^3CH^2Cl$	$C^6H^3CH^2-S_1-C^6H^3-OCH^3_1$
$C^6H^3 \begin{smallmatrix} OC^2H^5 \\ \diagup \\ Br \end{smallmatrix}_1$	$C^6H^3CH^2Br$	$C^6H^3CH^2-S_1-C^6H^3-OC^2H^5_1$

Mode opératoire. — Dans le ballon même où l'on a préparé le complexe Br-Mg-S-R on fait écouler par l'entonnoir à brome la quantité d'éther halogéné alcoolique nécessaire à la réaction.

Sauf dans le cas du chlorure de benzyle, où l'on constate

une légère ébullition, il ne se produit pas d'élévation sensible de température. Le mélange est alors chauffé pendant 3 heures au bain-marie et le produit de l'opération détruit par l'eau acidulée d'acide chlorhydrique. La solution étherée, lavée à plusieurs eaux, est débarrassée au moyen de potasse des traces de thiol non combiné. Le sulfure est ensuite séparé par des moyens appropriés, en général par entraînement à la vapeur d'eau.

Sulfure de méthyle et de phényle $\text{CH}_3\text{-S-C}^6\text{H}_5$

L'opération, commencée en milieu étheré, a été achevée en milieu toluénique. Après avoir préparé le complexe sulfuré, on ajoute du toluène sec et on chasse l'éther en chauffant au bain-marie. On porte la solution aux environs de 100° et on introduit par petites portions un excès d'iodure de méthyle afin de compenser les pertes par distillation.

Le produit entraîné par la vapeur d'eau est distillé à la pression ordinaire. Il passe entre 185 et 192° . A une seconde rectification il bout à 187 - 190° .

Le sulfure de méthyle et de phényle obtenu ainsi avec un rendement de 25 % est identique à celui qu'Obermeyer (1) avait obtenu par une autre méthode.

Analyse :

		Matière	0gr2978
		H ² O	0gr1672
		CO ²	0gr7416
d'où :			
	trouvé %	calculé pour	$\text{CH}_3\text{-S-C}^6\text{H}_5$
H	6,27		6,45
C	67,90		67,74

(1) Obermeyer. — Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, t. 20, p. 2926.

Sulfure d'éthyle et de phényle $C^2H^5-S-C^6H^5$

L'iodure d'éthyle après avoir réagi sur le complexe $Br-Mg-S-C^6H^5$ fournit, avec un rendement de 22 %, le sulfure d'éthyle et de phényle. Séparé du thiophénol il est facilement entraîné par la vapeur d'eau et il reste dans le ballon une petite quantité de disulfure de phényle.

Après rectification, il bout à $203-206^\circ$ à la pression ordinaire ; c'est le point d'ébullition indiqué par Stadler (1).

Analyse :

	Matière	0 ^{gr} 2532
	SO ⁴ Ba	0 ^{gr} 4256
d'où :		
	trouvé %	calculé pour $C^2H^5-S-C^6H^5$
S	23,08	23,18

Sulfure de benzyle et de phényle $C^6H^5-CH^2-S-C^6H^5$

Le chlorure de benzyle réagit très facilement sur le complexe $Br-Mg-S-C^6H^5$. Le produit de la réaction, séparé d'un peu de thiophénol, est soumis à un entraînement par la vapeur d'eau, ce qui élimine un peu de chlorure de benzyle. Le liquide qui reste dans le ballon, après avoir été séché sur du chlorure de calcium, se solidifie au bout de quelques heures. C'est le sulfure de benzyle et de phényle, qui, après avoir été essoré à la presse, est purifié par cristallisation dans l'alcool (Rendement 30 %).

Il se présente alors en petites lamelles blanches fusibles à $40-41^\circ$.

(1) Stadler. — Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, t. 17 ; p. 2078.

Analyse :

	I	II
Matière	0 ^{gr} 2438	0 ^{gr} 2534
H ² O	0 ^{gr} 1422	»
CO ²	0 ^{gr} 6990	»
SO ⁴ Ba	»	0 ^{gr} 2898

d'où :

trouvé %	I	II	calculé pour C ⁶ H ⁵ -CH ² -S-C ⁶ H ⁵
H	6,48	»	6,00
C	78,19	»	78,00
S	»	15,62	16,00

Poids moléculaire. — Cryoscopie dans le Benzène

Matière	1 ^{gr} 9488	Benzène	48 ^{gr} 982	abaissement du point de congélation	1 ^o .00
Poids moléculaire	{ Trouvé : 194,9 Calculé : 209				

Sulfure d'éthyle et de paracrésyle C²H³-S₄-C⁶H⁴-CH³₁

Le sulfure d'éthyle et de paracrésyle a été obtenu par l'action de l'iodure d'éthyle sur le complexe Br-Mg-S-C⁶H⁴-CH³. Le rendement dans cette opération est très faible : à peine 10 %. On trouve dans le produit de la réaction, qui a lieu comme d'habitude, sur 1/2 molécule-gramme de parabromocrésol, 5 gr. de parathiocrésol et une proportion assez notable de diparadacrésyle que j'ai caractérisé par son point de fusion et par l'absence d'halogène et de soufre dans sa molécule.

La solution étherée, séparée du thiol, est soumise à l'entraînement par la vapeur d'eau. L'éther parti, on recueille le sulfure d'éthyle et de paracrésyle qui, distillé à la pression ordinaire, bout à 218-220°.

Déjà obtenu par Otto (1) il m'a donné à l'analyse les résultats suivants :

(1) Otto. — Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, t. 43, p. 1277.

		Matière	0 ^{gr} 4484
		SO ⁴ Ba	0 ^{gr} 4210
d'où :			
	trouvé %	calculé pour	C ⁶ H ⁵ -S-C ⁶ H ⁴ -CH ³
S	12,89		12,74

Sulfure de benzyle et de paraxylyle $\text{C}^6\text{H}^5\text{-CH}_2\text{-S-C}^6\text{H}_3\begin{smallmatrix} \text{CH}^3_1 \\ \text{CH}^3_4 \end{smallmatrix}$

La préparation du sulfure de benzyle et de paraxylyle se fait d'une façon tout à fait régulière, avec un rendement de 20 %, en faisant réagir le chlorure de benzyle sur le complexe sulfuré $\text{Br-Mg-S-C}^6\text{H}_3=(\text{CH}^3)_2$.

Le produit de la destruction par l'eau, séparé du thiol, est traité par un courant de vapeur d'eau. L'éther n'est pas entraîné ; on le décante et on le distille sous la pression de 15^{mm}. La majeure partie passe alors entre 195 et 200°. Ce liquide, abandonné dans un endroit frais, se solidifie au bout de quinze jours. C'est le sulfure de benzyle et de paraxylyle que l'on fait cristalliser dans l'alcool. On obtient ainsi de petits prismes blancs fusibles à 35° restant facilement en surfusion.

Analyse :

			I	II	
		Matière	0 ^{gr} 4992	0 ^{gr} 3636	
		SO ⁴ Ba	0 ^{gr} 5022	0 ^{gr} 3773	
d'où :					
	trouvé %	I	II	calculé pour	C ⁶ H ⁵ -CH ² -S-C ⁶ H ³ -(CH ³) ²
S		13,81	14,13		14,03

Sulfure de méthyle et d' α naphthyle $\text{CH}_3\text{-S-C}^{10}\text{H}^7\alpha$

Après avoir fait réagir l'iodure de méthyle sur le complexe sulfuré dérivé de l' α -bromonaphtalène, on traite par l'eau

acidulée la combinaison formée. L'éther et le thiol enlevés, on élimine une petite quantité de naphthalène par entraînement par la vapeur d'eau. Le liquide qui reste dans le ballon est séché puis distillé dans le vide. Après trois distillations, on obtient, avec un rendement de 34 %, un liquide incolore bouillant à 166-168° sous la pression de 20^{mm}. C'est le sulfure de méthyle et d' α naphthyle ; il donne en effet à l'analyse les résultats suivants :

	I	II	III
Matière	0 ^{gr} 2230	0 ^{gr} 2192	0 ^{gr} 2554
H ² O	0 ^{gr} 1110	0 ^{gr} 1200	»
CO ²	0 ^{gr} 6166	0 ^{gr} 6096	»
SO ⁴ Ba	»	»	0 ^{gr} 3347

d'où :

trouvé %	I	II	III	calculé pour CH ³ -S-C ¹⁰ H ⁷
H	5,53	6,08	»	5,74
C	75,40	75,84	»	75,86
S	»	»	17,99	18,39

Poids moléculaire. — Cryoscopie dans le benzène

Matière	2 ^{gr} 2914	Benzène	49 ^{gr} 272	abaissement du point de congélation	1°,33.
Poids moléculaire	{ Trouvé : 171,3 Calculé : 174				

Sulfure d'éthyle et d' α naphthyle C²H⁵-S-C¹⁰H⁷ α .

En opérant avec l'iodure d'éthyle de la même façon qu'il a été indiqué pour la préparation du sulfure de méthyle et d' α naphthyle on obtient, après trois distillations dans le vide, le sulfure d'éthyle et d' α naphthyle bouillant à 175-176° sous la pression de 25^{mm} (Rendement 31 %, $d_{17} = 1,105$). Il est identique à celui que Krafft et Schönherr (1) ont déjà préparé.

(1) Krafft et Schönherr. — Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, t, 22, p. 821

Analyse :

		Matière	0 ^{gr} 2338
		H ² O	0 ^{gr} 1298
		CO ²	0 ^{gr} 6536
d'où :			
	trouvé %	calculé pour C ² H ⁵ -S-C ¹⁰ H ⁷	
H	6,16		6,39
C	76,35		76,59

Sulfure de benzyle et d' α naphtyle C⁶H⁵-CH²-S-C¹⁰H⁷ α

Le chlorure de benzyle réagit sur le complexe sulfuré Br-Mg-S-C¹⁰H⁷ assez énergiquement pour maintenir l'éther à l'ébullition tout au moins au début de l'opération. Le thiol séparé, on chasse l'éther et le liquide restant se solidifie au bout de 24 heures. Après l'avoir essoré à la trompe, on le fait cristalliser dans un mélange d'alcool et d'eau.

Le sulfure de benzyle et d' α naphtyle obtenu ainsi, avec un rendement de 40 %, se présente alors sous la forme de petites lamelles blanches fusibles à 78-80°.

Analyse :

		I	II	
	Matière	0 ^{gr} 2450	0 ^{gr} 2558	
	H ² O	0 ^{gr} 1192	»	
	CO ²	0 ^{gr} 7290	»	
	SO ⁴ Ba	»	0 ^{gr} 2386	
d'où :				
	trouvé %	I	II	calculé pour C ⁶ H ⁵ -CH ² -S-C ¹⁰ H ⁷
H	85,40	»		5,60
C	81,15			81,60
S	»	12,81		12,80

Poids moléculaire. — Cryoscopie dans le benzène.

Matière 2^{gr}1632 Benzène 49^{gr}136 abaissement du point de congélation 0°,79.

Poids moléculaire { Trouvé : 260
Calculé : 262

Sulfure de méthyle et de parabromophényle $\text{CH}_3\text{-S}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-Br}$

1^{re} Opération. — Dans cette opération, j'ai fait réagir l'iode de méthyle sur le complexe sulfuré $\text{Br-Mg-S-C}_6\text{H}_4\text{-Br}$.

J'ai essayé de distiller directement le liquide provenant du traitement par l'eau, après avoir chassé l'éther ; mais il se décompose avec un dégagement abondant d'hydrogène sulfuré. Il reste dans le ballon une masse goudronneuse d'où j'ai pu retirer du diparabromodisulfure de phényle que j'ai caractérisé par son point de fusion et par sa transformation en parabromothiophénol au moyen de l'hydrogène naissant.

2^e Opération. — Le mélange obtenu a tout d'abord été soumis à l'entraînement par la vapeur d'eau. J'ai recueilli ainsi un liquide qui s'est pris en masse au bout de quelques jours.

Après avoir été essoré, le solide cristallise dans l'alcool en prismes blancs fusibles à $32\text{-}33^\circ$ (Rendement 25 %).

Je pense que ce corps est bien le sulfure de méthyle et de parabromophényle. Les dosages de carbone, d'hydrogène et de brome m'ont fourni des résultats correspondant à la formule $\text{CH}_3\text{-S-C}_6\text{H}_4\text{-Br}$.

Analyse :

		I	II
	Matière	0 ^{gr} 3266	0 ^{gr} 3254
	H ² O	0 ^{gr} 1100	»
	CO ²	0 ^{gr} 4930	»
	AgBr	»	0 ^{gr} 2982
d'où :			
trouvé %	I	II	calculé pour $\text{CH}_3\text{-S-C}_6\text{H}_4\text{-Br}$
H	3,74	»	3,44
C	41,16	»	41,37
Br	»	38,99	39,40

Quant aux dosages de soufre, ils n'ont pas été satisfaisants. En voulant doser cet élément par la méthode de Carius, sur 7 tubes que j'ai chauffés pendant 8 heures vers

300° et qu'il m'a fallu ouvrir une dizaine de fois chacun, 6 ont éclaté au dernier moment. Le seul avec lequel j'ai pu poursuivre l'analyse ne m'a fourni que 2 % de soufre au lieu de 15,76 %.

3^e Opération. — En vue d'obtenir de meilleurs résultats, j'ai remplacé l'iodure de méthyle par le sulfate neutre de méthyle. J'ai recueilli après les traitements ordinaires, avec un rendement de 39 %, un corps solide, entraînable par la vapeur d'eau, qui, après cristallisation dans l'alcool, fond à 32°. C'est le même que celui que m'a fourni l'opération précédente.

Le dosage du soufre au moyen du chlorate de potassium et de l'acide azotique m'a donné des résultats meilleurs que les précédents tout en étant cependant encore inférieurs à ceux qui correspondent au sulfure de méthyle et de parabromophényle.

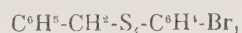
		I	II
	Matière	0 ^{gr} 3832	0 ^{gr} 2934
	SO ⁴ Ba	0 ^{gr} 3682	0 ^{gr} 2836
d'où :			
trouvé %	I	II	calculé pour CH ³ -S-C ⁶ H ⁴ Br.
S	13,19	13,28	15,76

La détermination du poids moléculaire m'a cependant fourni de bons résultats :

Poids moléculaire. — Cryoscopie dans le benzène.

Matière	2 ^{gr} 2214	Benzène	48 ^{gr} 493	Abaissement du point de
congélation	1°,12.			
	Poids moléculaire	{ Trouvé : 200		
		{ Calculé : 203		

Sulfure de benzyle et de parabromophényle



Dans cette préparation, le chlorure de benzyle réagit assez énergiquement sur le complexe sulfuré $\text{Br-Mg-S-C}^6\text{H}_4\text{-Br}$. Par entraînement à la vapeur d'eau des produits de la réaction, on recueille un peu de monobromobenzène ; la portion qui reste dans le ballon se solidifie par refroidissement. On essore à la presse et on purifie par cristallisation dans l'alcool. Le sulfure de benzyle et de parabromophényle forme ainsi de petits cristaux blancs fusibles à $64\text{-}65^\circ$. (Rendement 40 %).

Il est très soluble même à froid dans l'alcool, l'éther, le benzène, l'acide acétique, peu dans la ligroïne même chaude.

Analyse :

	I	II	III
Matière	0 ^{gr} 2372	0 ^{gr} 2604	0 ^{gr} 2930
H ² O	0 ^{gr} 0926	»	»
CO ²	0 ^{gr} 4842	»	»
Ag Br	»	0 ^{gr} 1768	»
SO ⁴ Ba	»	»	0 ^{gr} 2444

d'où :

Trouvé %	I	II	III	calculé pour $\text{C}^6\text{H}_5\text{CH}_2\text{-S-C}^6\text{H}_4\text{-Br}$
H	4,34	»	»	3,94
C	55,59	»	»	55,91
Br	»	28,88	»	28,67
S	»	»	11,45	11,46

Poids moléculaire. — Cryoscopie dans le benzène.

Matière	2 ^{gr} 8610	Benzène	50 ^{gr} 753	Abaissment du point de
congélation	1°,01.			
Poids moléculaire	{ Trouvé : 273,4 Calculé : 279			

Sulfure de benzyle et de parachlorophényle



Après avoir traité de la façon habituelle le produit résultant de l'action du chlorure de benzyle sur le complexe sulfuré $\text{Br-Mg-S-C}^6\text{H}_4\text{-Cl}$, on évapore l'éther et après élimination du thiol et du chlorure de benzyle qui n'a pas réagi, par un courant de vapeur d'eau, il reste un solide qui, séché et purifié par cristallisation dans l'alcool, se présente alors sous la forme de petites lamelles blanches fusibles à 52-53°.

C'est le sulfure de benzyle et de parabromophényle qu'on obtient ainsi avec un rendement de 25 %.

Analyse :

	I	II	III	IV
Matière	0 ^{gr} 3000	0 ^{gr} 2590	0 ^{gr} 2006	0 ^{gr} 3202
H ² O	0 ^{gr} 1296	»	»	»
CO ²	0 ^{gr} 7337	»	»	»
AgCl	»	0 ^{gr} 1620	»	»
SO ⁴ Ba	»	»	0 ^{gr} 2024	0 ^{gr} 3144

d'où :

trouvé %	I	II	III	IV	calculé pour $\text{C}^6\text{H}_5\text{CH}_2\text{-S-C}^6\text{H}_4\text{-Cl}$.
H	4,80	»	»	»	4,69
C	66,70	»	»	»	66,52
Cl	»	15,47	»	»	15,13
S	»	»	13,85	13,48	13,64

Poids moléculaire. — Cryoscopie dans le benzène.

Matière	2 ^{gr} 8728	Benzène	50 ^{gr} 726	Abaissement du point de congélation	1°, 21.
Poids moléculaire	{ Trouvé : 229,3 Calculé : 234,5				

Sulfure de benzyle et de paraméthoxyphényle



Le complexe sulfuré $\text{Br-Mg-S-C}^6\text{H}_4\text{-OCH}_3$ n'est pas attaqué à froid par le chlorure de benzyle ; il est nécessaire de

porter le mélange à l'ébullition pour amorcer la réaction qui se continue alors régulièrement. La masse qui au début était pâteuse, à peine colorée, devient liquide et brunâtre.

Le produit de l'opération, après élimination par la vapeur d'eau d'une petite quantité d'anisol et de chlorure de benzyle qui l'accompagnent, se solidifie par refroidissement.

Le sulfure de benzyle et de paraméthoxyphényle obtenu ainsi avec un rendement de 35 %, cristallise dans l'alcool en lamelles blanches, onctueuses au toucher, fusibles à 45-46°.

Analyse :

	I	II	III
Matière	0 ^{gr} 3440	0 ^{gr} 3074	0 ^{gr} 4090
H ² O	0 ^{gr} 1981	»	»
CO ²	0 ^{gr} 9114	»	»
SO ³ Ba	»	0 ^{gr} 3028	0 ^{gr} 4154

d'où :

trouvé %	calculé pour C ⁶ H ⁵ -CH ² -S-C ⁶ H ⁴ -OCH ³		
	I	II	III
H	6,39	»	»
C	72,52	»	»
S	»	13,52	13,84
			13,91

Poids moléculaire. — Cryoscopie dans le benzène.

Matière	1 ^{gr} 7682	Benzène	50 ^{gr} 395	Abaissement du point de congélation	0°,76.
Poids moléculaire	{ Trouvé : 226,1 Calculé : 230				

Sulfure de benzyle et de paraéthoxyphényle



Une première opération faite avec le chlorure de benzyle et Br-Mg-C⁶H⁴-OC²H⁵ ne m'a fourni qu'un liquide visqueux qui se décompose par distillation sous pression réduite.

En présence de cet insuccès je me suis adressé au bromure de benzyle qui m'a donné des résultats satisfaisants.

Le produit qui n'a pas été entraîné par la vapeur d'eau, refroidi, se prend en masse. Essoré et dissous dans l'acool chaud, il se dépose par refroidissement sous la forme de lamelles blanches, fusibles à 43-44°, qui constituent le sulfure de benzyle et de paraéthoxyphényle. (Rendement 40 %).

L'analyse donne les résultats suivants :

		I	II
	Matière	0 ^{gr} 3416	0 ^{gr} 3264
	H ² O	0 ^{gr} 2058	»
	CO ²	0 ^{gr} 9206	»
	SO ⁴ Ba	»	0 ^{gr} 3060
d'où :			
trouvé %	I	II	calculé pour C ⁶ H ⁵ -CH ² -S-C ⁶ H ⁴ -OC ² H ⁵
H	6,69	»	6,65
C	73,49	»	73,77
S	»	12,87	13,15

Poids moléculaire. — Cryoscopie dans le benzène.

Matière 1^{gr}5200 Benzène 40^{gr}595 Abaissement du point de congélation 0°,74.

Poids moléculaire } Trouvé : 247,9
Calculé : 244

DÉRIVÉS SÉLÉNIÉS

CHAPITRE V

Action du Sélénium sur les combinaisons organomagnésiennes. — Action de l'eau acidulée sur les complexes séléniés formés.

Dans les chapitres précédents, j'ai montré que le soufre réagit sur les combinaisons organomagnésiennes mixtes et que les complexes sulfurés ainsi formés, traités par l'eau acidulée, par les chlorures d'acides, par les éthers simples, fournissent les thiols, leurs éthers-sels, ou les sulfures mixtes.

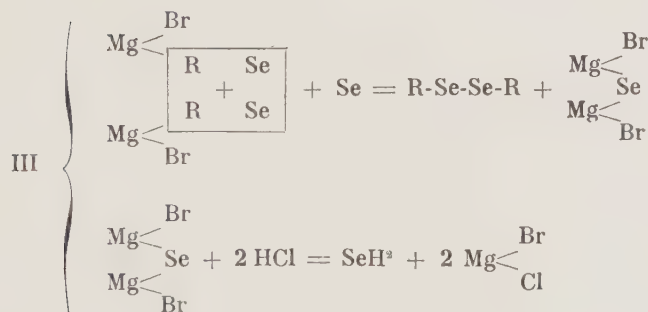
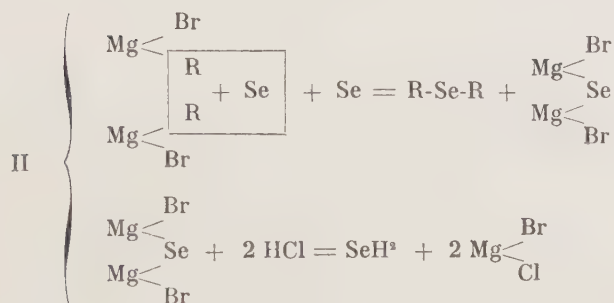
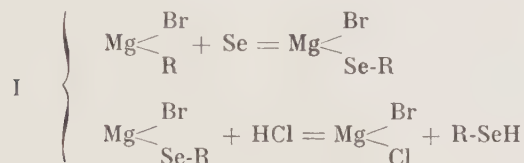
Avec le sélénium, les résultats sont analogues, les complexes auxquels il donne naissance sont, en effet, détruits par l'eau acidulée, les chlorures d'acides ou les éthers simples avec formation de séléphénol, d'éthers-sels correspondants ou de séléniures mixtes.

Le sélénium pulvérulent, en effet, introduit dans la solution étherée d'un composé organomagnésien, réagit énergiquement sur lui. L'éther est porté à l'ébullition et la solution brunit.

En traitant le produit obtenu par l'eau acidulée, on observe toujours un abondant dégagement d'hydrogène sélénié d'où la nécessité d'effectuer cette partie de l'opération à l'air libre ou sous une cage vitrée, munie d'un fort tirage.

L'éther décanté puis évaporé abandonne un mélange de sélénophénol, de séléniure et de diséléniure aromatique.

La formation de ces différents composés s'explique de la façon suivante :



La réaction II qui n'a pas son analogue dans le cas du soufre, est parfois assez importante dans le cas du sélénium. Nous verrons, en effet, dans la suite, que certaines opérations fournissent surtout des séléniures aromatiques.

Le sélénophénol ayant été enlevé au moyen d'une solution de potasse, il reste un mélange de séléniure et de diséléniure parfois susceptibles d'être séparés par un dissolvant convenable. Lorsque ce moyen ne peut être employé, on soumet le mélange des deux corps à l'action de l'hydrogène naissant qui agit seulement sur le diséléniure et le transforme en sélénophénol. Le séléniure peut, par suite, être facilement séparé.

Les résultats fournis par les différents essais que j'ai effectués sont consignés dans le tableau suivant :

PRODUIT PRIMITIF	SÉLÉNOPHÉNOL OBTENU	SÉLÉNIURE OBTENU	DISÉLÉNIURE OBTENU
$\text{C}^6\text{H}^5\text{-Br}$	$\text{C}^6\text{H}^5\text{-SeH}$	$\text{C}^6\text{H}^5\text{-Se-C}^6\text{H}^5$	$[\text{C}^6\text{H}^5\text{-Se}]^2$
$\text{C}^6\text{H}^4\text{-}\begin{smallmatrix} \text{CH}^3 \\ \text{Br} \end{smallmatrix}_1$	$\text{C}^6\text{H}^4\text{-}\begin{smallmatrix} \text{CH}^3 \\ \text{SeH} \end{smallmatrix}_1$	»	$[\text{CH}^3\text{-C}^6\text{H}^4\text{-Se}]^2$
$\text{C}^{10}\text{H}^7\text{Br } \alpha$	$\text{C}^{10}\text{H}^7\text{-SeH } \alpha$	»	$[\text{C}^{10}\text{H}^7\alpha\text{-Se}]^2$
$\text{C}^6\text{H}^4\text{-}\begin{smallmatrix} \text{Br} \\ \text{Br} \end{smallmatrix}_1$	$\text{C}^6\text{H}^4\text{-}\begin{smallmatrix} \text{Br} \\ \text{SeH} \end{smallmatrix}_1$	$\text{C}^6\text{H}^4\text{-}\begin{smallmatrix} \text{Br}_1\text{Br}_1 \\ \text{Se}_1 \end{smallmatrix}\text{-C}^6\text{H}^4$	$[\text{Br-C}^6\text{H}^4\text{-Se}]^2$
$\text{C}^6\text{H}^4\text{-}\begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{Br} \end{smallmatrix}_1$	$\text{C}^6\text{H}^4\text{-}\begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{SeH} \end{smallmatrix}_1$	$\text{C}^6\text{H}^4\text{-}\begin{smallmatrix} \text{Cl}_1\text{Cl}_1 \\ \text{Se}_1 \end{smallmatrix}\text{-C}^6\text{H}^4$	$[\text{Cl-C}^6\text{H}^4\text{-Se}]^2$
$\text{C}^6\text{H}^4\text{-}\begin{smallmatrix} \text{OC}^2\text{H}^5 \\ \text{Br} \end{smallmatrix}_1$	$\text{C}^6\text{H}^4\text{-}\begin{smallmatrix} \text{OC}^2\text{H}^5 \\ \text{SeH} \end{smallmatrix}_1$	»	$[\text{C}^2\text{H}^5\text{O-C}^6\text{H}^4\text{-Se}]^2$

Sélénophénol C^6H^5-SeH

L'action du sélénium sur le bromure de phénylmagnésium est très vive. Après destruction du complexe formé par l'eau acidulée, la solution étherée qui contient les produits de la réaction est lavée puis agitée avec de la potasse à 30 %.

Le sélénophénol dissous, puis précipité par un acide, est soumis à l'entraînement par la vapeur d'eau. Il passe ainsi, sans résidu appréciable, et on obtient un liquide, légèrement coloré en jaune, qui, après rectification, distille, incolore, à 182° . Le rendement dans cette opération est de 44 %.

Ce corps que Krafft et Lyons (1) ont préparé, fournit à l'analyse les résultats suivants :

	Matière	0 ^{gr} 3824
	Se	0 ^{gr} 1919
d'où :		
	trouvé %	calculé pour C^6H^5SeH
Se	50,18	50,31

Produits accessoires de la réaction

Sélénure de phényle $C^6H^5-Se-C^6H^5$
Disélénure de phényle $C^6H^5-Se-Se-C^6H^5$

La solution étherée laisse par évaporation un résidu liquide rouge qui, à la longue, se solidifie partiellement.

1° Le solide purifié par cristallisation est jaune, il fond à 62° . C'est le disélénure de phényle, préparé déjà par Chabrié (2), comme le montrent les résultats de l'analyse :

(1) Krafft et Lyons. — *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. 27, p. 1761.

(2) Chabrié. — Thèse. Paris, 1889.

Analyse :

		I	II
	Matière	0 ^{gr} 3316	0 ^{gr} 3414
	H ² O	»	0 ^{gr} 1220
	CO ²	»	0 ^{gr} 5800
	Se	0 ^{gr} 1674	»
d'où :			
trouvé %	I	II	calculé pour C ⁶ H ⁵ -Se-Se-C ⁶ H ⁵
H	»	3,97	3,20
C	»	46,32	46,15
Se	50,48		50,64

Poids moléculaire :

1° Cryoscopie dans le benzène

Matière 2^{gr}3026 Benzène 35^{gr}108 Abaissement du point de congélation 1°,08.

Poids moléculaire } Trouvé : 297
Calculé : 312

2° Cryoscopie dans le bromure d'éthylène

Matière 2^{gr}4074 Bromure d'éthylène 86^{gr}8954 Abaissement du point de congélation 1°,04.

Poids moléculaire } Trouvé : 317
Calculé : 312

2° En soumettant la portion liquide à l'action de l'hydrogène naissant il se forme un peu de sélénophénol qu'on enlève. Le résidu, distillé sous pression réduite (55^{mm}) passe après rectification entre 198 et 200°. C'est le séléniure de phényle (1), de densité 1.323 à 25° ; il donne à l'analyse les résultats suivants :

Analyse :

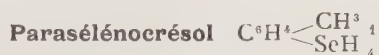
		Matière	0 ^{gr} 4120
		Se	0 ^{gr} 1402
d'où :			
	trouvé %		calculé pour C ⁶ H ⁵ -Se-C ⁶ H ⁵
Se	34,02		33,90

(1) Krafft et Lyons.— Loc. cit.

Pour l'identifier avec le produit obtenu par Krafft et Lyons, j'ai préparé son dérivé dibromé en traitant sa solution alcoolique par le brome à froid. Le sélénure de phényle dibromé ainsi obtenu cristallise dans l'alcool en belles aiguilles orangées (1) tandis que sa solution chloroformique abandonne par évaporation de beaux cristaux rouge rubis fondant en se décomposant vers 140°.

L'analyse, d'ailleurs, m'a fourni les résultats suivants :

		Matière	0 ^{gr} 2115
		AgBr	0 ^{gr} 2030
d'où :			
	trouvé %	calculé pour C ⁶ H ⁵ -SeBr ² -C ⁶ H ⁵	
Br	40,84		40,71



L'action du sélénium sur le bromure de paratolylmagnésium est régulière. Après les traitements habituels on précipite de sa solution alcaline le parasélénocrésol. C'est un corps solide blanc que l'on fait cristalliser dans l'alcool. Le rendement est de 50 %.

Pendant la cristallisation, il se dépose en fines lamelles blanches qui jaunissent en peu de temps. Celles-ci, recueillies et séchées rapidement, ne sont plus solubles dans la potasse et présentent tous les caractères du disélénure de diparacrésyle. Pour éviter cette oxydation du sélénocrésol il faut, après l'avoir précipité de sa solution potassique, le dissoudre rapidement dans l'éther et évaporer cette substance dans le vide.

(1) Krafft et Vorster. — Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, t. 26 p. 2818

Le parasélénocrésol se présente alors sous la forme de petites lamelles blanches, fusibles vers 46°. La facilité avec laquelle il s'oxyde ne m'a pas permis de déterminer son point de fusion d'une façon absolument rigoureuse.

<i>Analyse :</i>		Matière	0 ^{gr} 4116
		Se	0 ^{gr} 1870
d'où :			
	trouvé %		calculé pour C ⁶ H ⁵ SeH
Se	45,43		46,19

Poids moléculaire. — Cryoscopie dans le benzène

Matière	2 ^{gr} 0214	Benzène	49,964	Abaissment du point de congélation	1°,19.
Poids moléculaire	{ Trouvé : 166,5 Calculé : 171				

Produit accessoire de la réaction



La solution étherée privée de sélénocrésol est évaporée. On sépare en traitant par le benzène le produit solide ainsi obtenu, d'abord du diparacrésyle fusible à 121°, puis du diséléniure de diparacrésyle qui cristallise dans l'alcool en petites lamelles orangées, fusibles à 47°.

On obtient de beaux groupes de cristaux orangés en évaporant la solution du diséléniure de diparacrésyle dans la ligroïne.

<i>Analyse :</i>		I	II	III
	Matière	0 ^{gr} 2340	0 ^{gr} 4338	0 ^{gr} 4320
	H ² O	0 ^{gr} 0844	»	»
	CO ²	0 ^{gr} 4250	»	»
	Se	»	0 ^{gr} 2020	0 ^{gr} 2010
d'où :				
	trouvé %			calculé pour C ⁶ H ⁴ $\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{Se} \end{smallmatrix} - \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{Se} \end{smallmatrix}$ C ⁶ H ⁴
		I	II	III
H	4,00	»	»	4,00
C	49,53	»	»	49,41
S	»	46,56	46,52	46,47

Poids moléculaire. — Cryoscopie dans le benzène

Matière 2^{gr}3540 Benzène 53^{gr}451 Abaissement du point de congélation 0°,66.

Poids moléculaire	}	Trouvé : 327
		Calculé : 340

Sélénonaphtol α $C^{10}H^7SeH$ α

L'action du sélénium sur le bromure d' α naphtylmagnésium a lieu avec énergie. Le sélénonaphtol, précipité de sa solution alcaline, est un liquide fortement coloré en rouge qui se détruit à la distillation sous la pression ordinaire en dégageant abondamment de l'hydrogène sélénié. Par contre, il est facilement entraînable par la vapeur d'eau, et peut, ensuite distiller sous pression réduite.

C'est alors un liquide légèrement coloré en jaune, bouillant à 165-167° sous la pression de 20^{mm}.

Analyse :

	I	II	
Matière	0 ^{gr} 3242	0 ^{gr} 4110	
H ² O	0 ^{gr} 1167	»	
CO ²	0 ^{gr} 6898	»	
Se	»	0 ^{gr} 1560	
d'où :			
trouvé %	I	II	Calculé pour $C^{10}H^7SeH$
H	3,99	»	3,85
C	58,02	»	57,97
Se	»	37,95	38,16

Il est à remarquer que lors de l'entraînement du sélénonaphtol α par la vapeur d'eau, l'eau recueillie se colore rapidement en jaune et laisse déposer au bout de 24 heures, en petites quantités, un corps solide, jaune, fusible à 87-88°, que j'ai identifié avec le diséléniure d' α naphtyle. La légère

solubilité dans l'eau du sélénonaphtol α et la facilité avec laquelle il s'oxyde permettent d'expliquer la formation de diséléniure.

Produit accessoire de la réaction

Diséléniure de naphyle α $C^{10}H^7-Se-Se-C^{10}H^7$

La portion insoluble dans la potasse a été soumise à l'entraînement par la vapeur d'eau qui enlève un peu de naphthalène provenant du bromure d' α naphtylmagnésien non entré en réaction. Il reste finalement dans le ballon où s'est effectuée la distillation, un liquide fortement coloré en brun qui se solidifie par le refroidissement.

On l'exprime pour le débarrasser d'un peu d'huile qui le souille, et on le fait cristalliser dans l'alcool.

On obtient ainsi de beaux prismes orangés, fusibles à $87-88^\circ$, constitués par le diséléniure de naphyle α .

Analyse :

		I	II	
	Matière	0 ^{gr} 2886	0 ^{gr} 2380	
	H ² O	0 ^{gr} 9800	»	
	CO ²	0 ^{gr} 6208	»	
	Se	»	0 ^{gr} 0920	
d'où :	trouvé %	I	II	calculé pour $C^{10}H^7-Se-Se-C^{10}H^7$
	H	3,77	»	3,30
	C	58,66	»	58,25
	Se	»	38,65	38,34

Poids moléculaire. — Cryoscopie dans le benzène

Matière	2 ^{gr} 2234	Benzène	34 ^{gr} 900	Abaissement du point de
		congélation	0°,76.	
	Poids moléculaire	} Trouvé : 410 } Calculé : 412		

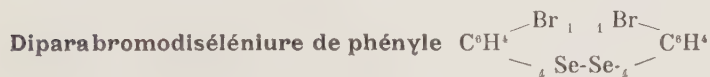


Après avoir préparé le complexe sélénié Br-Mg-Se-C⁶H⁴-Br, on lui fait subir les traitements habituels et l'on précipite de sa solution alcaline le parabromosélénophénol.

De même que dans le cas du parasélénocrésol on est obligé de le dissoudre dans l'éther et d'évaporer rapidement cette solution dans le vide pour éviter son oxydation. Le parabromosélénophénol se présente alors sous la forme de petites lamelles blanches, fusibles aux environs de 76°. (Rendement 60 %).

La facilité avec laquelle ce corps s'oxyde à l'air en se transformant, ainsi que je l'ai vérifié, en diparabromodiséléniure de phényle m'a empêché de déterminer plus exactement son point de fusion et d'en faire l'analyse.

Produits accessoires de la réaction



La solution étherée ne contenant plus de sélénophénol, est soumise à l'entraînement par la vapeur d'eau qui enlève une petite quantité de paradibromobenzène. Le résidu, après avoir été traité par l'hydrogène naissant, est épuisé par une dissolution alcaline laquelle est ensuite additionnée d'eau oxygénée. Le diparabromodiséléniure de phényle se précipite à l'état pur et cristallise alors dans l'alcool en lamelles jaunes, fusibles à 107-108°. (Rendement 10 %).

Analyse :

	I	II	III	IV
Matière	0 ^{gr} 2628	0 ^{gr} 3252	0 ^{gr} 3242	0 ^{gr} 3168
H ² O	0 ^{gr} 0473	»	»	»
CO ²	0 ^{gr} 2967	»	»	»
Ag Br	»	0 ^{gr} 2572	»	»
Se	»	»	0 ^{gr} 1098	0 ^{gr} 1062

d'où :	trouvé %	calculé pour C ⁶ H ⁴ $\begin{smallmatrix} \text{Br} & \text{Br} \\ \diagdown & \diagup \\ \text{Se} & \text{Se} \end{smallmatrix}$ C ⁶ H ⁴			
	I	II	III	IV	
H	1,99	»	»	»	1,70
C	30,79	»	»	»	30,63
Br	»	33,65	»	»	34,04
Se	»	»	33,86	33,52	33,61

La portion insoluble dans la potasse après réduction, est purifiée par cristallisation dans l'alcool. C'est le diparabromosélénium de phényle que l'on obtient en petites aiguilles fusibles à 114-115°. Il est identique à celui que M. Chabrié (1) a déjà préparé. (Rendement 15 %).

Analyse :

	I	II
Matière	0 ^{gr} 1744	0 ^{gr} 2312
AgBr	0 ^{gr} 1680	»
Se	»	0 ^{gr} 0464

d'où :	trouvé %	calculé pour $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}_2\text{Se}_2$	
	I	II	
Br	40.99	»	40.92
Se	»	20.06	20.20

(1) Chabrié — Thèse, Paris 1889.



En suivant le même mode opératoire que dans le cas précédent, on obtient le parachlorosélénophénol avec un rendement de 40 %. Les précautions indiquées plus haut doivent être prises pour éviter son oxydation pendant la cristallisation. Ce corps se présente, après évaporation de l'éther dans le vide, en petites lamelles fusibles aux environs de 55°.

L'analyse n'en a pas été faite, mais j'ai vérifié que le produit de son oxydation était constitué par du diparachlorodiséléniure de phényle.

Produits accessoires de la réaction



Comme pour le dérivé bromé correspondant, j'ai séparé le séléniure du diséléniure en transformant ce dernier en sélénophénol par l'hydrogène naissant.

Une oxydation de ce parachlorosélénophénol par l'eau de brome fournit le parachlorodiséléniure de phényle qui cristallise dans l'alcool en lamelles jaunes fusibles à 85-86°.

Analyse :

	I	II	III
Matière	0 ^{gr} 3206	0 ^{gr} 4316	0 ^{gr} 3600
H ² O	0 ^{gr} 0868	»	»
CO ²	0 ^{gr} 4432	»	»
AgCl	»	0 ^{gr} 3268	»
Se	»	»	0 ^{gr} 1490

d'où :

	calculé pour $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{array}{l} \text{Cl} \\ \diagup \\ \text{Se} \end{array} - \begin{array}{l} \text{Cl} \\ \diagup \\ \text{Se} \end{array} \text{C}^6\text{H}^4$		
	I	II	III
H	3.00	»	»
C	37.87	»	»
Cl	»	18.73	»
Se	»	»	41.38

2.10

37.89

18.42

41.57

Poids moléculaire. — Cryoscopie dans le benzène.

Matière 3^{gr}1142 Benzène 50^{gr}155 Abaissement du point de congélation 0°,76.

Poids moléculaire } Trouvé : 374
 Calculé : 380

Le diparachlorosélénure de phényle déjà obtenu par MM. Krafft et Lyons (1) se dépose de sa solution alcoolique en aiguilles jaunes fusibles à 94°.

Analyse :

	I	II	III
Matière	0 ^{gr} 2306	0 ^{gr} 3600	0 ^{gr} 3728
H ² O	0 ^{gr} 0678	»	»
CO ²	0 ^{gr} 4040	»	»
AgCl	»	0 ^{gr} 3376	»
Se	»	»	0 ^{gr} 0980

d'où :

	trouvé %			calculé pour
	I	II	III	C ⁶ H ⁴ — $\begin{matrix} \text{Cl} & \text{Cl} \\ \diagup & \diagdown \\ \text{Se} \end{matrix}$ —C ⁶ H ⁴
H	3.26	»	»	2.64
C	47.78	»	»	47.68
Cl	»	23.19	»	23.50
Se	»	»	26.28	26.15



L'action du sélénium sur le bromure de paraéthoxyphénylmagnésium est régulière. Après les traitements successifs par l'eau acidulée, l'eau et la potasse, on sépare de cette dernière, le paraéthoxysélénophénol, avec un rendement de

(1) Krafft et Lyons. — Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, t. 27, p. 4764.

25 %. C'est un liquide légèrement coloré, facilement entraînable par la vapeur d'eau. Après distillation dans le vide, il est incolore et bout à 156-158° sous la pression de 25^{mm}.

Analyse :

	I	II	II
Matière	0 ^{gr} 3242	0 ^{gr} 3812	0 ^{gr} 4922
H ² O	0 ^{gr} 1459	»	»
CO ²	0 ^{gr} 5706	»	»
Se	»	0 ^{gr} 1502	0 ^{gr} 1920

d'où :

	trouvé %			calculé pour C ⁶ H ⁵ $\begin{matrix} \text{O-C}^2\text{H}^5 \\ \text{SeH} \end{matrix}$
	I	II	III	
H	5.00	»	»	4.97
C	48.00	»	»	47.76
Se	»	39.40	39.08	39.30

Produit accessoire de la réaction

Diparaéthoxydisélénium de phényle



En évaporant la solution étherée, d'où l'on a éliminé le composé précédent, on obtient une masse solide que l'on essore à la presse. Le produit, soumis à plusieurs cristallisations dans l'alcool, se dépose en lamelles nacrées fondant à 65°.

C'est le diparaéthoxydisélénium de phényle dont l'analyse m'a fourni les résultats suivants :

Analyse :

	I	II	III
Matière	0 ^{gr} 2842	0 ^{gr} 2860	0 ^{gr} 3404
H ² O	0 ^{gr} 1278	»	»
CO ²	0 ^{gr} 5034	»	»
Se	»	0 ^{gr} 1144	0 ^{gr} 1352

d'où :

	trouvé %		calculé pour C ⁶ H ⁵ $\begin{matrix} \text{OC}^2\text{H}^5 \\ \text{Se} \text{-----} \text{Se} \end{matrix}$ C ² H ⁵ O > C ⁶ H ⁵	
	I	II	III	
H	4.99	»	»	4.50
C	48.30	»	»	48.00
Se	»	40.00	39.30	39.50

CHAPITRE VI

Les éthers simples et les chlorures d'acides réagissant sur les combinaisons organomagnésiennes sulfurées pour donner des sulfures mixtes R-S-R' et des thionoates R-C-SR', on

pouvait espérer les voir agir de la même façon sur les combinaisons organomagnésiennes sélénées.

C'est, en effet, ce que j'ai constaté avec le chlorure de benzyle, le bromure de benzyle et le chlorure de benzoyle.

Les équations suivantes, rendent compte des résultats obtenus :



Je vais étudier successivement les composés que m'ont fournis ces deux réactions.

Action des éthers simples sur les complexes sélénés.
Préparation de sélénures mixtes.

HYDROCARBURE HOLOGÉNÉ PRIMITIF	ÉTHER SIMPLE EMPLOYÉ	SÉLÉNIURE OBTENU
$\text{C}^{10}\text{H}^7 \text{ Br } \alpha$ $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{matrix} \text{CH}^3 \\ \text{Br} \end{matrix}$	$\text{C}^6\text{H}^5\text{-CH}^2\text{Cl}$ $\text{C}^6\text{H}^5\text{-CH}^2\text{Br}$	$\text{C}^6\text{H}^5\text{CH}^2\text{-Se-C}^{10}\text{H}^7$ $\begin{matrix} \text{C}^6\text{H}^5\text{-CH}^2 \\ \text{CH}^3\text{-C}^6\text{H}^4 \end{matrix} \text{Se}_4$

Sélénure de benzyle et de naphtyle α $\text{C}^6\text{H}^5\text{-CH}^2\text{-Se-C}^{10}\text{H}^7$

L'action assez énergique du chlorure de benzyle sur le complexe sélénié $\text{Br-Mg-Se-C}^{10}\text{H}^7$ terminée, on soumet le produit formé aux traitements déjà indiqués dans l'étude des composés sulfurés correspondants. Une faible quantité de sélénonaphtol est séparée par la potasse et l'entraînement par la vapeur d'eau élimine, en même temps que l'éther, un peu de naphtalène. La majeure partie du produit reste dans l'appareil distillatoire et se solidifie par le refroidissement. Après purification par plusieurs cristallisations dans l'alcool, on obtient le sélénure de benzyle et d' α naphtyle avec un rendement de 25 %. Ce corps se présente sous la forme de petits prismes blancs fusibles à 68-69°.

L'analyse m'a fourni les résultats suivants :

	I	II
Matière	0 ^{gr} 2342	0 ^{gr} 3448
H ² O	0 ^{gr} 1032	»
CO ²	0 ^{gr} 5882	»
Se	»	0 ^{gr} 0924

d'où :

trouvé %	I	II	calculé pour C ⁶ H ⁴ -CH ² -Se-C ⁶ H ⁷
H	4.89	»	4.71
C	68.49	»	68.68
Se	»	26.72	26.59

Poids moléculaire. — Cryoscopie dans le benzène

Matière	2 ^{gr} 0966	Benzène	52 ^{gr} 155	Abaissement du point de congélation	0°,67.
Poids moléculaire	}		Trouvé :	293,9	
	}		Calculé :	297	

Picrate. — En mélangeant deux solutions éthérées saturées et équimoléculaires, l'une de sélénure de benzyle et de naphthyle α , l'autre d'acide picrique, il se dépose des aiguilles rouge-orangé de picrate. Ce corps redissout dans l'éther bouillant, se dépose par refroidissement en formant un feuillage de belles aiguilles très flexibles rouge-orangé, fusibles à 118°.

Analyse :

Matière	0 ^{gr} 4124
Se	0 ^{gr} 0604

d'où :

	trouvé %	calculé pour C ⁶ H ⁵ -CH ² -C ¹⁰ H ⁷ , C ⁶ H ² (AzO ²) ³ OH.
Se	14,64	15.01

Sélénure de benzyle et de paracrésyle



Ce corps a été obtenu par l'action du bromure de benzyle

sur le complexe sélénié dérivant du bromure de paratolyl-magnésium. Séparé de l'éther, ainsi que des petites quantités de sélénocrésol et de toluène qui l'accompagnent, il se prend en masse dans un mélange de glace et de sel marin. Après l'avoir exprimé à la presse et purifié par cristallisation dans l'alcool, on l'obtient en petites lamelles, blanches, onctueuses, fusibles à 32-33° avec un rendement de 15 %.

Analyse :

		I	II
	Matière	0 ^{gr} 2848	0 ^{gr} 3580
	H ² O	0 ^{gr} 1612	»
	CO ²	0 ^{gr} 6728	»
	Se	»	0 ^{gr} 1076
d'où :			
	trouvé %	I	II
	H	6,02	»
	C	64,23	»
	Se	»	30,05
			calculé pour C ⁶ H ⁵ -CH ² -Se-C ⁶ H ⁴ -CH ³
			5,36
			64,36
			30,26

Poids moléculaire. — Cryoscopie dans le benzène

Matière	2 ^{gr} 2440	Benzène	50 ^{gr} 868	Abaissment du point de
congélation	0°,86.			
		Poids moléculaire	} Trouvé : 251	
			} Calculé : 261	

Action des chlorures d'acides sur les complexes sélénisés

Préparation des éthers des sélénocides $\text{R}'\text{-}\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}\text{-Se-R}$

PRODUIT PRIMITIF	CHLORURE D'ACIDE	ÉTHER-SEL OBTENU
$\text{C}^6\text{H}^5\text{CH}^3\text{Br}_4$	$\text{C}^6\text{H}^5\text{-COCl}$	$\text{C}^6\text{H}^5\text{-CO-Se}_4\text{-C}^6\text{H}^5\text{-CH}^3$
$\text{C}^6\text{H}^5\text{CH}^3\text{OCH}^3\text{Br}_4$	$\text{C}^6\text{H}^5\text{-COCl}$	$\text{C}^6\text{H}^5\text{-CO-Se}_4\text{-C}^6\text{H}^5\text{-OCH}^3$
$\text{C}^6\text{H}^5\text{CH}^3\text{OC}^2\text{H}^5\text{Br}_4$	$\text{C}^6\text{H}^5\text{-COCl}$	$\text{C}^6\text{H}^5\text{-CO-Se}_4\text{-C}^6\text{H}^5\text{-OC}^2\text{H}^5$

Sélénobenzoate de paracrésyle $\text{C}^6\text{H}^5\text{-CO-Se}_4\text{-C}^6\text{H}^5\text{-CH}^3$

Ce composé prend naissance dans la réaction suivante :



Après élimination des quelques impuretés qui l'accompagnent, c'est un corps solide qui cristallise dans l'alcool en petits prismes blancs fusibles à 71-72°, altérables à la lumière avec mise en liberté de sélénium (Rendement : 40 %).

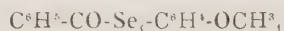
Analyse :

		I	II
	Matière	0 ^{gr} 3258	0 ^{gr} 3506
	H ² O	0 ^{gr} 1318	»
	CO ²	0 ^{gr} 7312	»
	Se	»	0 ^{gr} 1006
d'où :			
trouvé %	I	II	calculé pour C ⁶ H ⁵ -COSe-C ⁶ H ⁴ -CH ³
H	4.49	»	4.36
C	61.20	»	61.09
Se	»	28.69	28.72

Poids moléculaire. — Cryoscopie dans le benzène

Matière	2 ^{gr} 5026	Benzène	52 ^{gr} 184	Abaissement du point de
		congélation	0°,88	
		Poids moléculaire	} Trouvé : 269 } Calculé : 275	

Sélénobenzoate de paraméthoxyphényle



Cet éther a été obtenu par l'action du chlorure de benzoyle sur le complexe sélénié provenant de l'anisol parabromé. C'est un solide qui, séparé d'une petite quantité de matière huileuse, par filtration dans le vide et par expression, cristallise dans l'alcool en prismes blancs, fusibles à 97°. (Rendement 30 %).

Analyse :

		I	II
	Matière	0 ^{gr} 3194	0 ^{gr} 3474
	H ² O	0 ^{gr} 1214	»
	CO ²	0 ^{gr} 6708	»
	Se	»	0 ^{gr} 0958
d'où :			
trouvé %	I	II	calculé pour C ⁶ H ⁵ -COSe-C ⁶ H ⁴ -OCH ³
H	4.22	»	4.12
C	57.27		57.73
Se	»	27.57	27.14

Poids moléculaire. — Cryoscopie dans le benzène

Matière 2^{gr}7332 Benzène 50^{gr}828 Abaissement du point de congélation 0°,94.

Poids moléculaire } Trouvé : 280
Calculé : 291

Sélénobenzoate de paraéthoxyphényle



Comme le précédent, ce composé est solide. Je l'ai obtenu avec un rendement de 50 % en faisant agir le chlorure de benzoyle sur le complexe $\text{C}^2\text{H}_5\text{O-C}^6\text{H}_4\text{-Se-Mg-Br}$.

Il cristallise dans la ligroïne en aiguilles blanches fusibles à 97°. Celles-ci, sous l'influence de la lumière solaire directe, se décomposent avec mise en liberté de sélénium.

Analyse :

	I	II	III
Matière	0 ^{gr} 4042	0 ^{gr} 5084	0 ^{gr} 3686
H ² O	0 ^{gr} 1760	»	»
CO ²	0 ^{gr} 8682	»	»
Se	»	0 ^{gr} 1340	0 ^{gr} 0968
d'où :			
trouvé %	calculé pour $\text{C}^6\text{H}^5\text{-CO-Se-C}^6\text{H}_4\text{-O-C}^6\text{H}_5$		
	I	II	III
H	5.01	»	» 4.59
C	58.57	»	» 59.01
Se	»	26.35	26.25 25.90

Poids moléculaire. — Cryoscopie dans le benzène.

Matière 2^{gr}3014 Benzène 52^{gr}107 Abaissement du point de congélation 0°,72.

Poids moléculaire } Trouvé : 309
Calculé : 305

CHAPITRE VII

Réactions diverses des dérivés sulfurés et séléniés

I

Oxydation par l'eau de brome et l'eau oxygénée

La facilité avec laquelle les thiols s'oxydent permet de les transformer en disulfures :



Divers agents d'oxydation ont été employés pour arriver à ce résultat. Ce sont :

L'air ou l'oxygène, Hübner et Alsberg (1).

L'iode ou le brome, Hübner et Alsberg (2), Otto et Røsing (3) ;

L'acide nitrique Vogt (4).

J'ai constaté que l'eau de brome et l'eau oxygénée agis-

(1) Hübner et Alsberg. — Liebig's Annalen. — T. 156, p. 330.

(2)

(3) Otto et Røsing. — Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. — T. 19 p. 3432.

(4) Vogt. — Liebig's Annalen. — T. 19, p. 448.

sent de la même façon. Ces réactifs transforment les thiols en disulfures et les sélénophénols en diséléniures.

Je vais prendre comme exemple l'oxydation du thiophénol par l'eau de brome.

5 gr. de thiol sont dissous dans une solution potassique en léger excès ; on étend à 100 cc environ et on ajoute de l'eau de brome jusqu'à ce qu'une nouvelle addition de réactif ne donne plus de précipité. L'opération terminée, on filtre et on lave à grande eau. Le produit recueilli, séché (4 gr. 5), est formé par du disulfure de phényle caractérisé par son point de fusion 59-60° et son analyse :

	Matière	0 ^{gr} 2822
	SO ⁴ Ba	0 ^{gr} 6062
d'où :		
	trouvé %	calculé pour C ⁶ H ⁵ -S-S-C ⁶ H ⁵
S	29.50	29.37

J'ai vérifié que ces réactions d'oxydation tant par l'eau oxygénée que par l'eau de brome sont générales, et je les ai appliquées à tous les thiols et sélénophénols étudiés dans ce mémoire.

Les tableaux suivants résument les résultats obtenus :

THIOL EMPLOYÉ	DISULFURE OBTENU
$\text{C}^6\text{H}^5\text{-SH}$	$\text{C}^6\text{H}^5\text{-S-S-C}^6\text{H}^5$
$\text{C}^6\text{H}^4\begin{smallmatrix} \text{CH}^3_1 \\ \text{SH}_2 \end{smallmatrix}$	$\text{C}^6\text{H}^4\begin{smallmatrix} \text{CH}^3 & \text{CH}^3 \\ \text{S} \text{---} \text{S} \end{smallmatrix}\text{C}^6\text{H}^4$
$\text{C}^6\text{H}^4\begin{smallmatrix} \text{CH}^3_1 \\ \text{SH}_4 \end{smallmatrix}$	$\text{C}^6\text{H}^4\begin{smallmatrix} \text{CH}^3 & \text{CH}^3 \\ \text{S} \text{---} \text{S} \end{smallmatrix}\text{C}^6\text{H}^4$
$\text{C}^6\text{H}^3\begin{smallmatrix} \text{CH}^3_1 \\ \text{CH}^3_4 \\ \text{SH}_2 \end{smallmatrix}$	$\text{CH}^3\begin{smallmatrix} & & \\ & \text{C}^6\text{H}^3\text{-S-S-C}^6\text{H}^3 & \\ & & \end{smallmatrix}\text{CH}^3$
$\text{C}^{10}\text{H}^7\text{-SH } \alpha$	$\text{C}^{10}\text{H}^7\text{-S-S-C}^{10}\text{H}^7$
$\text{C}^6\text{H}^5\text{-}_1\text{C}^6\text{H}^4\text{SH}_4$	$\text{C}^6\text{H}^5\text{-C}^6\text{H}^4\text{-S-S-C}^6\text{H}^4\text{-C}^6\text{H}^5$
$\text{C}^6\text{H}^4\begin{smallmatrix} \text{Br}_1 \\ \text{SH}_4 \end{smallmatrix}$	$\text{C}^6\text{H}^4\begin{smallmatrix} \text{Br} & \text{Br} \\ \text{S} \text{---} \text{S} \end{smallmatrix}\text{C}^6\text{H}^4$
$\text{C}^6\text{H}^4\begin{smallmatrix} \text{Cl}_1 \\ \text{SH}_4 \end{smallmatrix}$	$\text{C}^6\text{H}^4\begin{smallmatrix} \text{Cl} & \text{Cl} \\ \text{S} \text{---} \text{S} \end{smallmatrix}\text{C}^6\text{H}^4$
$\text{C}^{10}\text{H}^6\begin{smallmatrix} \text{Br } \alpha_1 \\ \text{SH } \alpha_2 \end{smallmatrix}$	$\text{C}^{10}\text{H}^6\begin{smallmatrix} \text{Br} & \text{Br} \\ \text{S} \text{---} \text{S} \end{smallmatrix}\text{C}^{10}\text{H}^6$
$\text{C}^{10}\text{H}^6\begin{smallmatrix} \text{Cl } \alpha_1 \\ \text{SH } \alpha_2 \end{smallmatrix}$	$\text{C}^{10}\text{H}^6\begin{smallmatrix} \text{Cl} & \text{Cl} \\ \text{S} \text{---} \text{S} \end{smallmatrix}\text{C}^{10}\text{H}^6$
$\text{C}^6\text{H}^4\begin{smallmatrix} \text{OCH}^3_1 \\ \text{SH}_4 \end{smallmatrix}$	$\text{C}^6\text{H}^4\begin{smallmatrix} \text{OCH}^3 & \text{CH}^3\text{O} \\ \text{S} \text{---} \text{S} \end{smallmatrix}\text{C}^6\text{H}^4$
$\text{C}^6\text{H}^4\begin{smallmatrix} \text{OC}^2\text{H}^5_1 \\ \text{SH}_4 \end{smallmatrix}$	$\text{C}^6\text{H}^4\begin{smallmatrix} \text{OC}^2\text{H}^5 & \text{C}^2\text{H}^5\text{O} \\ \text{S} \text{---} \text{S} \end{smallmatrix}\text{C}^6\text{H}^4$

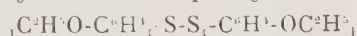
SÉLÉNOPHÉNOL EMPLOYÉ	DISÉLÉNIURE OBTENU
$\text{C}^6\text{H}^5\text{-SeH}$	$\text{C}^6\text{H}^5\text{-Se-Se-C}^6\text{H}^5$
$\text{C}^6\text{H}^4 \begin{smallmatrix} \text{CH}^3 \\ \diagup \\ \text{Se} \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \diagdown \\ \text{H} \end{smallmatrix}$	$\text{C}^6\text{H}^4 \begin{smallmatrix} \text{CH}^3 & \text{CH}^3 \\ \diagup & \diagdown \\ \text{Se} & \text{---} & \text{Se} \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \diagdown \\ \text{H} \end{smallmatrix} \text{C}^6\text{H}^4$
$\text{C}^{10}\text{H}^7\text{-SeH}$	$\text{C}^{10}\text{H}^7\text{-Se-Se-C}^{10}\text{H}^7$
$\text{C}^6\text{H}^4 \begin{smallmatrix} \text{Br} \\ \diagup \\ \text{SeH}_4 \end{smallmatrix}$	$\text{C}^6\text{H}^4 \begin{smallmatrix} \text{Br} & \text{Br} \\ \diagup & \diagdown \\ \text{Se} & \text{---} & \text{Se} \end{smallmatrix} \text{C}^6\text{H}^4$
$\text{C}^6\text{H}^4 \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \diagup \\ \text{SeH}_4 \end{smallmatrix}$	$\text{C}^6\text{H}^4 \begin{smallmatrix} \text{Cl} & \text{Cl} \\ \diagup & \diagdown \\ \text{Se} & \text{---} & \text{Se} \end{smallmatrix} \text{C}^6\text{H}^4$
$\text{C}^6\text{H}^4 \begin{smallmatrix} \text{OC}^2\text{H}^5 \\ \diagup \\ \text{SeH}_4 \end{smallmatrix}$	$\text{C}^6\text{H}^4 \begin{smallmatrix} \text{OC}^2\text{H}^5 & \text{C}^2\text{H}^5\text{O} \\ \diagup & \diagdown \\ \text{Se} & \text{-----} & \text{Se} \end{smallmatrix} \text{C}^6\text{H}^4$

Parmi les disulfures ainsi préparés il en est deux que je n'ai pas décélés dans l'action du soufre sur les organomagnésiens.

Ce sont le disulfure de diorthocrésyle



et le diparaéthoxydisulfure de phényle



Disulfure de diorthocrésyle ${}^1\text{CH}^3\text{-C}^6\text{H}^4\text{-S-S-C}^6\text{H}^4\text{-CH}^3{}_1$

Déjà préparé par Tröger et Voigtländer (1) il cristallise dans l'alcool en lamelles fusibles à 38-39°.

Analyse :

		Matière	0 ^{gr} 2482
		SO ⁴ Ba	0 ^{gr} 4684
d'où :			
trouvé %		calculé pour	CH ³ -C ⁶ H ⁴ -S-S-C ⁶ H ⁴ -CH ³
S	25,91		26,01

Diparaéthoxydisulfure de phényle



Ce disulfure cristallise dans l'alcool en petites aiguilles fusibles à 47-48° point de fusion indiqué par Gattermann (1) pour le diparaéthoxydisulfure de phényle.

Analyse :

		Matière	0 ^{gr} 2524
		SO ⁴ Ba	0 ^{gr} 3859
d'où :			
trouvé %		calculé pour	C ² H ⁵ O-C ⁶ H ⁴ -S-S-C ⁶ H ⁴ -OC ² H ⁵
S	20,99		20,91

(1) Tröger et Voigtländer — Journal für praktische Chemie, t. 54, p. 520.

(1) Gattermann. — Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, t. 32, p. 4449.

II

Oxydation du thiophénol et du sélénophénol par le courant électrique

Il était naturel, après avoir examiné l'action de l'eau de brome et de l'eau oxygénée sur les thiols et les sélénophénols de tenter l'oxydation de ces composés en solution alcaline au moyen du courant électrique.

L'expérience a été faite avec le thiophénol et le sélénophénol.

Thiophénol. — Une solution potassique de 5 gr. de thiophénol est placée dans un vase de Bohème cylindrique de 70^{mm} de diamètre et de 95^{mm} de hauteur et étendue à 150^{cc}. Un vase poreux de 35^{mm} de diamètre et de 90^{mm} de hauteur formant le compartiment cathodique est rempli aux 2/3 d'une solution étendue de potasse. Les électrodes en platine de forme rectangulaire (10^{ca}.), sont mises en communication avec une batterie d'accumulateurs par l'intermédiaire d'un rhéostat, d'un ampèremètre et d'un interrupteur.

L'intensité du courant étant réglé à 0^a, 2, il se dégage de très petites quantités d'oxygène autour de l'anode en même temps qu'il se dépose sur elle un corps solide blanc qui se détache de temps en temps et tombe au fond du vase.

Au bout de 24 heures, l'expérience étant arrêtée, on filtre la liqueur, on lave et on recueille 4 gr. de produit légèrement coloré en brun, qui après cristallisation dans l'alcool, a été identifié avec le disulfure de phényle.

Sélénophénol. — En répétant la même expérience avec 5 gr. de sélénophénol, j'ai recueilli au bout de 24 heures, 4 gr. de diséléniure de phényle.

III

Action réductrice du courant électrique sur le disulfure de phényle et le diséléniure de phényle.

L'action de l'hydrogène naissant sur les disulfures et les diséléniures fournissant des thiols et des sélénophénols, j'ai tenté de provoquer cette réduction par le courant électrique.

Mes essais ont porté sur le disulfure de phényle et sur le diséléniure de phényle.

Disulfure de phényle. — L'appareil utilisé dans ces opérations est le même que celui que j'ai décrit pour l'oxydation des thiols.

5 gr. de disulfure de phényle sont mis en suspension dans une solution alcoolique de potasse suffisamment étendue pour que la majeure partie du produit n'entre pas en solution et le tout est introduit dans la partie annulaire de l'appareil tandis que l'on place dans le vase poreux une solution étendue de potasse. On a soin bien entendu de plonger l'anode dans le vase poreux et la cathode dans le vase de Bohême et l'on règle l'intensité du courant à 0^a,2. Après trente-six heures, il ne reste plus de corps solide en suspension et l'on arrête l'opération au bout de quarante-huit heures.

La solution alcoolique est alors recueillie et étendue d'eau pour précipiter le disulfure non réduit (1 gr. 5) que l'on sépare au moyen de l'éther. La solution potassique ainsi traitée fournit après neutralisation 3 gr. de thiophénol que j'ai caractérisé par son point d'ébullition et sa facile transformation en disulfure de phényle.

Diséléniure de phényle. — En opérant dans les mêmes con-

ditions avec le diséléniure de phényle, je n'ai pu constater la formation du sélénophénol.

La réduction du diséléniure de phényle en présence d'une cathode de platine ne semble donc pas possible.

IV

**Action du brome en présence du bromure d'aluminium
sur le thiophénol.**

Lorsqu'on fait agir le brome en présence de bromure d'aluminium sur le phénol ordinaire, l'oxhydrile phénolique est respecté, tandis que le reste du noyau est entièrement substitué. M. Bodroux a obtenu ainsi le phénol pentabromé (1).

J'ai voulu voir si la réaction s'effectue de la même manière avec le thiophénol.

Le mode opératoire que j'ai employé est celui qui a été indiqué par M. Bodroux :

« Dans un matras à long col contenant 100 gr. de brome
« préalablement séché sur de l'acide sulfurique, on ajoute
« petit à petit et en agitant 1 gr. d'aluminium. Lorsque tout
« le métal est dissous et que le brome contenant le bromure
« est revenu à la température ordinaire, on fait tomber
« peu à peu dans le matras maintenu froid quelques gram-
« mes du produit à bromer. Il se produit immédiatement un
« abondant dégagement d'acide bromhydrique. Quand tout
« le produit a été ajouté, on abandonne au repos le mélange
« pendant six heures. Au bout de ce temps le contenu du
« matras est versé dans un vase et on fait évaporer rapide-
« ment l'excès de brome dans un courant d'air. Le résidu ob-
« tenu est traité par une solution de potasse qui enlève les
« dernières traces de brome libre. Le produit solide est sépa-
« ré et lavé à l'acide chlorhydrique qui dissout une partie
« de l'alumine formée. On lave à l'eau, on recueille sur un

(1) F. Bodroux. — Thèse, Paris, 1898.

« filtre et on sèche. Il ne reste plus qu'à faire cristalliser le
« dérivé bromé dans un dissolvant approprié. »

Thiophénol. — Dans une première série d'opérations, ayant
laissé la température s'élever pendant la réaction, je n'ai ob-
tenu aucun produit nettement caractérisé.

Le corps solide blanc qui a pris naissance est à peu près
insoluble dans les liquides usuels, soluble seulement dans
le naphthalène fondu et se décomposant sans fondre vers 270°.

Je citerai comme indications les dosages de brome des pro-
duits obtenus dans diverses opérations.

	I	II	III	IV	V	VI
Matière	0 ^{gr} 2160	0 ^{gr} 3692	0 ^{gr} 3472	0 ^{gr} 2145	0 ^{gr} 3600	0 ^{gr} 3050
Ag Br	0 ^{gr} 3805	0 ^{gr} 7124	0 ^{gr} 6696	0 ^{gr} 4200	0 ^{gr} 7115	0 ^{gr} 6125
d'où	I	II	III	IV	V	VI
Br %	74,96	82,11	82,06	83,32	84,08	85,5

En opérant avec le disulfure de phényle dans les mêmes
conditions j'ai obtenu les mêmes résultats.

Dans une seconde série d'expériences j'ai maintenu à basse
température (0°) le produit pendant toute la durée de la bro-
muration. J'ai recueilli ainsi 30 gr. d'une substance très so-
luble dans le chloroforme et cristallisant dans ce liquide sous
la forme de fines aiguilles blanches fusibles à 178-180°.

L'analyse m'a fourni les résultats suivants :

	I	II	III	IV	V
Matière	0 ^{gr} 3204	0 ^{gr} 3078	0 ^{gr} 3036	0 ^{gr} 3134	0 ^{gr} 3515
H ² O	0 ^{gr} 0350	0 ^{gr} 0260	»	»	»
CO ²	0 ^{gr} 2406	0 ^{gr} 2324	»	»	»
SO ⁴ Ba	»	»	0 ^{gr} 2186	»	»
AgBr	»	»	»	0 ^{gr} 5110	0 ^{gr} 5720

d'où :

trouvé %	calculé pour (C ⁶ Br ³ H ² S) ^a					
	I	II	III	IV	V	
H	1,21	0,93	»	»	»	0,57
C	20,48	20,59	»	»	»	20,80
S	»	»	9,91	»	»	9,24
Br	»	»	»	69,24	69,09	69,36

Cette composition correspond à l'une ou l'autre des deux formules C⁶H²Br³SH ou [C⁶H²Br³S]². Mais comme le produit n'est pas soluble dans la potasse c'est évidemment la 2^e formule qu'il convient de lui attribuer.

Pour confirmer cette constitution, j'ai bromé dans les mêmes conditions le disulfure de phényle.

Avec 10 gr. de ce sulfure, j'ai obtenu 30 gr. de dérivé bromé qui, après cristallisation dans le chloroforme, m'a fourni un produit identique au précédent (point de fusion 178-180°).

Analyse :

	Matière	0 ^{gr} 3182
	AgBr	0 ^{gr} 5202
d'où :		
	trouvé %	calculé pour (C ⁶ Br ³ H ² S) ²
Br	69,56	69,36

En résumé, lorsqu'on fait agir le brome en présence du bromure d'aluminium :

A chaud sur le thiophénol ou le disulfure de phényle il se forme un produit bromé insoluble dans la potasse contenant de 74 à 85 % de brome ;

A froid (0°) sur le thiophénol ou le disulfure de phényle le même dérivé :



CHAPITRE VIII

MÉTHODES ANALYTIQUES

Dans l'étude des produits indiqués au cours de ce travail, j'ai eu à doser les éléments suivants :

Carbone, Hydrogène, Soufre, Sélénium, Chlore et Brome.

J'ai été obligé pour obtenir des résultats concordants de faire subir aux méthodes analytiques usuelles certaines modifications que je vais maintenant brièvement indiquer.

1° Dosage du carbone et de l'hydrogène.

La combustion de la matière organique a été faite en tube ouvert dans un courant d'oxygène. Comme elle contenait toujours du soufre ou du sélénium et quelquefois en plus un halogène, les vapeurs entraînées passaient sur une colonne d'un mélange d'oxyde de cuivre et de chromate de plomb, puis sur un cylindre de toile de cuivre réduit, de 15^{cm} de longueur.

Au lieu d'oxyde de cuivre ordinaire, je me suis servi de ponce granulée imbibée de nitrate de cuivre et chauffée au rouge pendant 4 ou 5 heures dans un moufle. Le chromate de plomb pulvérisé se fixe très bien sur cette ponce imprégnée d'oxyde de cuivre et le tube dans lequel s'opère la combustion peut être porté à une haute température sans que la fusion se produise.

Plusieurs autres précautions sont à prendre dans ces dosages, notamment lorsque les substances à analyser contiennent du sélénium. En effet, il se forme tout d'abord, comme l'indique M. Chabrié, une huile volatile, ce qui oblige à conduire l'opération lentement, puis un résidu charbonneux qui entoure souvent toute la nacelle. D'une façon générale la combustion de ce résidu se fait bien sous l'influence du courant d'oxygène, mais pour brûler les dernières portions qui se trouvent aux points de contact de la nacelle et du tube, on est obligé d'élever la température au rouge. Pour remédier à cet inconvénient, j'ai réduit le plus possible les points de contact du tube et de la nacelle en la munissant de 4 pieds. A cet effet, je découpe dans la partie supérieure de la nacelle, à partir du milieu, 4 petites lames horizontales larges de 1^{mm} environ et après les avoir repliées verticalement je les réduis à la longueur voulue.

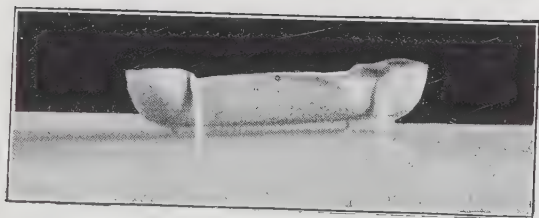
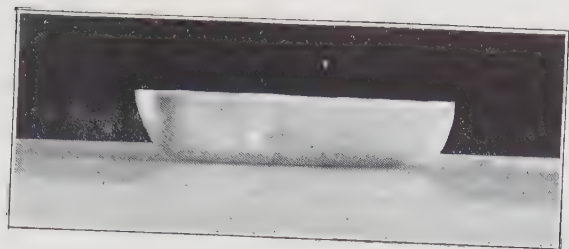
J'ai remarqué aussi, comme l'indique M. Chabrié, qu'il se forme souvent un anneau d'anhydride sélénieux entre la partie chaude du tube à combustion et le tube à eau. L'interposition d'un cylindre de cuivre légèrement chauffé empêche la production de ce phénomène.

2° Dosage du soufre .

Les difficultés que présente la combustion des produits sulfurés dans un courant d'air, d'oxygène, seul ou chargé de vapeurs oxydantes, m'ont fait abandonner rapidement ces procédés.

La méthode de Carius longue, fastidieuse, quelquefois même dangereuse ne m'a fourni de bons résultats que dans quelques cas particuliers.

Les produits que j'ai étudiés étant peu volatils, je me suis



arrêté au procédé indiqué par Pearson (1) : destruction de la substance sulfurée au moyen de l'acide azotique et du chlorate de potassium.

Voici le mode opératoire employé :

A la matière pesée, placée dans un ballon à fond plat, on ajoute 100^{cc} d'acide azotique et on chauffe doucement au bain de sable. On projette alors du chlorate de potassium, exempt de sulfate, par petites portions, en ayant soin d'agiter de temps en temps, le feu étant réglé de façon que le liquide entre en ébullition au bout de 20 à 25 minutes. Dans ces conditions on doit avoir employé environ 10 gr. de chlorate. L'ébullition est maintenue pendant un temps variant de une demi-heure à trois quarts d'heure. Le liquide est alors versé dans une capsule de porcelaine et évaporé au bain de sable. On reprend par l'eau et on précipite par le chlorure de baryum.

Le précipité de sulfate de baryum ne passe jamais à travers le filtre si l'on a soin de maintenir la liqueur à l'ébullition et d'ajouter alors, peu à peu, le chlorure de baryum.

3° Dosage du Sélénium :

Au début j'ai dosé cet élément en appliquant la méthode indiquée par M. Chabrié : destruction de la substance par l'acide azotique en tube scellé.

J'ai éprouvé dans ces conditions certaines difficultés. J'étais, en effet, obligé d'opérer à des températures élevées et, bien qu'étant souvent ouverts pendant le chauffage, les tubes se brisaient généralement avant que l'opération fut terminée.

(1) Pearson, — Zeitschrift für analytische chemie, t. 9, p. 271.

Ces insuccès m'ont engagé à appliquer aux composés séléniés la méthode de Pearson, précédemment décrite pour les produits sulfurés.

Elle m'a fourni d'excellents résultats.

L'oxydation s'effectue régulièrement. Après évaporation le produit est dissous dans l'eau et la solution introduite dans un vase de Bohème, conique, de 1 litre de capacité. Le liquide neutralisé est mis en présence d'un excès d'acide chlorhydrique et l'on maintient la température un peu au-dessous du point d'ébullition jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de chlore. On précipite alors le sélénium au moyen du bisulfite de sodium.

En maintenant la liqueur chaude le sélénium rouge se transforme assez rapidement en sa variété noire.

On recueille sur un filtre taré que l'on a eu soin de sécher pendant quelques heures dans une étuve chauffée à 80°. Après lavage rapide à l'eau distillée, on sèche à 80° et l'on pèse.

Il est important de ne pas dépasser cette température car, ainsi que M. Chabrié l'indique, le sélénium augmente de poids lorsqu'on le chauffe au-delà de 80°.

4° Dosage du chlore et du brome :

Au moment où j'étudiais les composés sulfurés et séléniés halogénés, un nouveau procédé d'analyse quantitative des halogènes venait d'être indiqué par MM. Baubigny et Chavannes (1).

Cette méthode a l'avantage d'être rapide et précise ; je l'ai toujours employée avec succès.

(1) Baubigny et Chavannes. — Bulletin de la Société Chimique de Paris, t. 84, p. 396.

CONCLUSIONS

Dans le courant de ce travail, j'ai étudié des composés aromatiques sulfurés et sélénisés dans lesquels le soufre ou le sélénium sont unis directement au noyau.

Voici brièvement les résultats que j'ai obtenus :

I. — Le soufre réagit sur les combinaisons organomagnésiennes mixtes aromatiques de M. Grignard.

Le complexe sulfuré fournit lorsqu'on le traite :

1° Par l'eau : *Des thiols et des disulfures.*

Réaction générale qui s'applique à la synthèse des thiols et des disulfures de formule générale



R pouvant être :

a) *Un reste monovalent d'hydrocarbure aromatique.*

b) *Un reste monovalent d'hydrocarbure aromatique où un atome d'hydrogène est remplacé par un Cl ou un Br.*

c) *Un reste monovalent d'hydrocarbure aromatique où un atome d'hydrogène est remplacé par une fonction éther-oxyde.*

2° Par les chlorures d'acides : *Les éthers-sels des acides.*



3° Par les éthers simples des alcools : *Les sulfures mixtes de formule R-S-R'*.

II. — Le sélénium réagit sur les combinaisons organomagnésiennes mixtes de M. Grignard. — Le complexe sélénié formé fournit lorsqu'on le traite :

1° Par l'eau : *Des sélénophénols, des séléniures et des diséléniures.*

Réaction générale qui s'applique à la synthèse des sélénophénols des séléniures et des diséléniures de formule générale

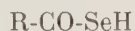


R pouvant être :

- a) *Un reste monovalent d'hydrocarbure aromatique.*
- b) *Un reste monovalent d'hydrocarbure aromatique où un atome d'hydrogène est remplacé par un Cl ou un Br.*
- c) *Un reste monovalent d'hydrocarbure aromatique où un atome d'hydrogène est remplacé par une fonction éther-oxyde.*

Dans ce dernier cas, il n'y a pas formation de séléniure.

2° Par les chlorures d'acides : *Les éthers-sels des acides*



3° Par les éthers simples des alcools : *Les séléniures mixtes de formule* R-Se-R'

III. — J'ai montré de plus que :

1° Sur les thiols et sélénophénols l'eau oxygénée ou l'eau de brome réagissent pour donner naissance aux disulfures ou aux diséléniures ;

2° Par électrolyse on peut transformer le thiophénol en disulfure, le sélénophénol en diséléniure ;

3° Par le même agent on peut réduire le disulfure de phényle et le transformer en thiophénol ;

Dans les mêmes conditions le diséléniure de phényle n'est pas réduit ;

4° Le brome, en présence du bromure d'aluminium agit à froid sur le thiophénol et sur le disulfure de phényle pour donner naissance au même dérivé bromé.

IV. — Dans le présent travail, j'ai réalisé par de nouvelles méthodes la synthèse des corps suivants :

Thiophénol,
Disulfure de phényle,
Orthothiocrésol,
Disulfure de diorthocrésyle,
Parathiocrésol,
Parathioxylénol,
Disulfure de paraxyle,
Thionaphtol α ,
Disulfure de naphtyle α ,
Parabiphénylthiol,
Disulfure de parabiphényle,
Parabromothiophénol,
Diparabromodisulfure de phényle,
Parachlorothiophénol,
Diparachlorodisulfure de phényle,

Paraméthoxythiophénol,
Diparaméthoxydisulfure de phényle,
Paraéthoxythiophénol,
Diparaéthoxydisulfure de phényle,
Thioacétate de phényle,
Thiobenzoate de phényle,
Thioacétate de naphtyle α ,
Thiobenzoate de naphtyle α ,
Sulfure de méthyle et de phényle,
Sulfure d'éthyle et de phényle,
Sulfure d'éthyle et de paracrésyle,
Sulfure d'éthyle et de naphtyle α ,
Sélénophénol,
Séléniure de phényle,
Diséléniure de phényle,
Diparabromoséléniure de phényle,
Diparachloroséléniure de phényle,

V. — J'ai donné le mode de préparation et les propriétés générales des composés ci-dessous :

Parabromothionaphtol,
Diparabromodisulfure de naphtyle,
Parachlorothionaphtol,
Diparachlorodisulfure de naphtyle,
Thiobutyrate de phényle,
Thiobenzoate de parabromophényle,
Thioacétate de parachlorophényle,
Thiobenzoate de parachlorophényle,
Thiobenzoate d' α bromonaphtyle,
Thiobenzoate d' α chloronaphtyle,
Thioacétate de paraméthoxyphényle,
Thiobenzoate de paraméthoxyphényle,

Thioacétate de paraéthoxyphényle,
Thiobenzoate de paraéthoxyphényle,
Sulfure de benzyle et de phényle,
Sulfure de benzyle et de paracrésyle,
Sulfure de méthyle et de naphthyle α ,
Sulfure de benzyle et de naphthyle α ,
Sulfure de méthyle et de parabromophényle,
Sulfure de benzyle et de parabromophényle,
Sulfure de benzyle et de parachlorophényle,
Sulfure de benzyle et de paraméthoxyphényle,
Sulfure de benzyle et de paraéthoxyphényle,
Parasélénocrésol,
Disélénure de diparacrésyle,
Sélénonaphtol α ,
Disélénure de naphthyle α ,
Parabromosélénophénol,
Diparabromodisélniure de phényle,
Parachlorosélénophénol,
Diparachlorodisélniure de phényle,
Paraéthoxysélénophénol,
Diparaéthoxydisélniure de phényle,
Sélénure de benzyle et naphthyle α ,
Sélénure de benzyle et de paracrésyle,
Sélénobenzoate de paracrésyle,
Sélénobenzoate de paraméthoxyphényle,
Sélénobenzoate de paraéthoxyphényle,
Hexabromodisulfure de phényle.

SECONDE THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Indices de réfraction. — Etude de quelques composés préparés dans la première thèse.

Vu et Approuvé :

PARIS, le 30 Octobre 1907.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

Paul APPELL.

Vu et permis d'imprimer :

Le Vice-Recteur de l'Académie de Paris,

L. LIARD.

